

ANNALES
DE PHYSIQUE

DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE PHYSIQUE

PAR MM.

MARCEL BRILLOUIN, MAURICE DE BROGLIE

ET

AIMÉ COTTON

TOME 2

— 1947 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

ÉTUDE DES SPECTRES DE VIBRATIONS DE MONOCRISTAUX IONIQUES

Par Mlle Lucienne COUTURE

SOMMAIRE. — Ce mémoire comprend l'étude expérimentale et théorique des spectres de Raman d'un certain nombre de cristaux ioniques contenant des ions complexes (carbonates : calcite, dolomie, aragonite, cérusite ; nitrate : nitre ; sulfates : barytine et célestine) [36].

Dans certains cas (barytine et célestine), les spectres de deux cristaux isomorphes sont très semblables, dans d'autres cas (aragonite et cérusite) ils sont très dissemblables. J'ai montré qu'on peut alors expliquer les différences des spectres par des différences de structure de ces cristaux.

Les spectres de vibrations externes des carbonates et des nitrates présentent de fortes raies que l'on peut attribuer aux librations des ions CO_3. Les vibrations des centres de gravité des ions produisent des raies qui peuvent, dans certains cas, être très intenses : « vibrations de cisaillement » de la calcite et de la dolomie, « vibrations de couches » de la cérusite.

A une vibration (simple ou dégénérée) de l'ion à l'état libre correspond un « ensemble » de vibrations du cristal. L'étude des types de symétrie, des séparations de fréquence, et des intensités relatives des raies d'un même ensemble révèle en général l'abaissement de symétrie de l'ion à la symétrie propre qu'il possède dans le cristal ; elle montre de plus que la cessation de dégénérescence d'une vibration d'un ion produit des séparations de fréquence plus grandes que les couplages différents d'une même vibration simple entre les divers ions de la maille, et que, en général, les vibrations dégénérées de valence des ions complexes sont beaucoup plus perturbées que les vibrations de déformation.

INTRODUCTION

1. Généralités. — La théorie de la diffusion de Raman par les molécules et les cristaux, développée en particulier par G. Placzek [28] et J. Cabannes [6], conduit à des prévisions précises qui permettent l'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans le cas d'un monocristal, les spectres de Raman et les spectres infrarouges varient avec l'orientation donnée au cristal, ce qui permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur ses vibrations propres.

Je me suis proposée l'étude, par l'effet Raman, de monocristaux du type ionique possédant des ions complexes : carbonates, nitrates et sulfates.

Pour tous les cristaux étudiés, j'ai repris l'interprétation des résultats expérimentaux des spectres infrarouges qui avaient été obtenus généralement avant le développement de la théorie des vibrations dans les cristaux.

2. Spectres de vibration des cristaux. — Pour pouvoir être développée, l'étude théorique des vibrations d'un monocristal doit être basée sur la structure de ce cristal, déterminée par l'étude aux rayons X.

Dans le cas où le cristal contient des ions complexes, tels que CO_3, les éléments de symétrie de la maille se séparent, relativement aux ions complexes, en éléments de symétrie de l'ion, qui déterminent la symétrie propre de l'ion dans le cristal, et en éléments de symétrie qui font se correspondre entre eux les différents ions de la maille. En général, la symétrie propre d'un ion complexe à l'intérieur d'un cristal est inférieure à celle que cet ion possède à l'état libre. Cet abaissement de symétrie est dû à l'entourage de l'ion dans le cristal. La déformation qui doit en résulter est en général trop faible pour être mise en évidence par l'étude aux rayons X. En effet, les atomes d'un ion complexe étant étroitement groupés, la précision que l'on obtient dans la détermination de leurs distances relatives n'est pas très bonne. Nous verrons que la perturbation des ions par l'entourage cristallin peut, au contraire, être mise nettement en évidence par l'étude des vibrations des cristaux.

Pour l'étude des vibrations propres des molécules et des cristaux, de leur symétrie, et pour la théorie des spectres de Raman et infrarouges, je renvoie le lecteur à l'ouvrage général de J. P. Mathieu [22].

Les considérations générales fondées sur la symétrie sont absolues. Mais elles ne conduisent qu'à des prévisions globales pour l'ensemble du spectre. D'autre part ces prévisions sont les mêmes pour des cristaux tels que l'aragonite et la cérusite qui possèdent la même symétrie (mêmes éléments de symétrie et même symétrie propre des ions). Or les spectres de Raman de ces deux cristaux sont nettement différents l'un de l'autre.

Heureusement, certaines règles, qui n'ont pas la certitude des règles de symétrie, ont pu être dégagées par l'étude expérimentale des spectres de vibration. Elles portent en général sur la grandeur des fréquences et des intensités des raies de ces spectres. Certaines de ces

règles sont déjà connues et je rappellerai celles dont je me servirai couramment; d'autres ont pu être mises au point dans ce travail.

La plupart des règles appliquées aux cristaux possédant des ions complexes proviennent de ce que l'ion complexe garde une grande individualité dans le cristal. La conséquence la plus immédiate est la séparation des vibrations du cristal en deux ensembles, vibrations externes et vibrations internes dont les fréquences sont d'ordre de grandeur différent.

Cette séparation est due au fait que les forces unissant les atomes à l'intérieur d'un ion complexe ou d'une molécule, qui sont des forces de liaison homopolaire, sont d'un ordre de grandeur plus élevé que celui des forces unissant entre eux les différents ions ou les différentes molécules, et qui assurent la cohésion du cristal.

Dans les vibrations externes, les forces de liaison internes n'entrent pas en jeu en première approximation. Dans les vibrations internes les forces de liaison externes n'interviennent que dans le couplage des vibrations des différents ions de la maille. Elles interviennent comme forces perturbatrices sur les vibrations internes de chacun des ions.

Cette séparation en vibrations externes et vibrations internes est tout à fait générale dans les cristaux ioniques ou moléculaires. Mais il existe à l'intérieur de ces deux ensembles d'autres subdivisions, d'autant plus nettes que les ions ou les molécules de la maille ont une individualité plus marquée et une indépendance plus grande.

3. Vibrations externes. — Les vibrations externes peuvent se séparer en deux ensembles :

Dans le premier ensemble, le centre de gravité des ions reste immobile, les vibrations se réduisent alors à des *librations* couplées des ions complexes ou des molécules.

Dans le second ensemble, l'orientation des ions complexes reste fixe, leur centre de gravité se déplace, ainsi que celui des ions simples de la maille. Nous appellerons ces dernières vibrations, comme le fait A. Rousset [30], *vibrations des centres de gravité.*

Librations. — La théorie de l'effet Raman des *librations* des ions dans les cristaux a été développée par A. Kastler et A. Rousset [19] dans le cas des cristaux formés de molécules organiques.

Les axes de libration sont parfois fixés par les conditions de symétrie, mais ils ne le sont pas toujours (en particulier quand aucun élément de symétrie ne passe par le centre de gravité de l'ion ou de la molécule). A. Kastler et A. Rousset ont montré qu'on pouvait supposer que les librations se faisaient autour des axes principaux d'inertie de l'ion. Les cas étudiés par eux sont des cas où les forces de couplage sont particulièrement faibles.

Les vibrations de l'ensemble de la maille, composées de librations des molécules, sont obtenues et dénombrées en couplant de toutes les

façons compatibles avec la symétrie chacune des librations des molécules.

Dans les librations des molécules, l'ellipsoïde de polarisabilité, lié à la molécule, exécute des librations ; il en résulte, si la molécule est fortement anisotrope, une diffusion de Raman intense.

On obtient, par le calcul, les intensités relatives et les polarisations de toutes les raies de Raman provenant de librations des molécules en fonction des polarisabilités principales des molécules et des paramètres définissant leur position dans la maille.

Vibrations des centres de gravité. — Le dénombrement et le classement des vibrations des centres de gravité se font en attribuant à chacun des ions de la maille trois degrés de liberté seulement, ceux de son centre de gravité. Les translations faisant partie des mouvements des centres de gravité, le nombre des vibrations est égal à $3n - 3$, n étant le nombre d'ions — simples ou complexes — de la maille.

Ces vibrations sont actives en effet Raman, sauf dans le cas où la symétrie l'interdit. Cependant les variations de polarisabilité au cours de ces vibrations ne sont dues qu'aux variations des influences réciproques des ions ou des molécules les uns sur les autres, au cours des vibrations. On conçoit que ces variations soient d'autant plus faibles que les molécules sont plus indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire les forces de couplage plus lâches.

C'est pour cette raison que ces vibrations, bien qu'elles soient permises en effet Raman, n'apparaissent pas dans le cas des cristaux organiques.

4. Vibrations internes. — Les vibrations internes d'un cristal se séparent en ensembles que je désignerai par E_i, dont les vibrations ont des fréquences voisines de la fréquence ν_i de l'ion libre. En effet, une vibration interne du cristal provient d'un couplage d'une même vibration interne de chacun des ions de la maille. Cette vibration interne des ions est assez peu perturbée par l'entourage cristallin et les forces de couplage ; sa fréquence est donc voisine de ce qu'elle était dans la vibration correspondante de l'ion libre.

Quand on connaît la symétrie des différentes vibrations de fréquence ν_i de l'ion libre, le dénombrement et le classement des vibrations internes du cristal peuvent se faire à l'intérieur de chacun des ensembles E_i, ce qui simplifie beaucoup le travail d'interprétation.

Pour faire le classement des vibrations d'un ensemble E_i, on part de la vibration de fréquence ν_i de l'ion libre, dont on connaît le type de symétrie et que nous supposerons d'abord non dégénérée. On en déduit la symétrie de la vibration correspondante de l'ion dans le cristal relativement aux éléments de symétrie de cet ion. Les différents couplages de cette vibration entre les ions de la maille sont

déterminés par la symétrie des vibrations de l'ensemble de la maille relativement aux éléments de symétrie du cristal extérieurs aux ions complexes.

Si la vibration de fréquence ν_i est d fois dégénérée, elle peut être représentée par un ensemble de d coordonnées normales q_1, q_2, ... q_d, ou par tout ensemble qui se déduit du précédent par une transformation orthogonale. L'abaissement de symétrie subi par l'ion dans le cristal peut faire cesser partiellement ou totalement la dégénérescence, et l'ensemble des d coordonnées normales se sépare en sous-ensembles, correspondant à des vibrations de symétrie différente. On couple séparément ces différentes vibrations provenant de la cessation de dégénérescence, pour trouver toutes les vibrations de la maille appartenant à l'ensemble E_i.

On peut de plus calculer les intensités et les polarisations des raies de vibration interne à l'approximation d'ordre zéro. Cette approximation correspond à l'hypothèse de forces de perturbation infiniment petites ; on suppose donc que les vibrations de l'ion et les variations de la polarisabilité au rythme de ces vibrations restent dans le cristal ce qu'elles étaient dans l'ion libre. C'est la méthode employée par J. Cabannes et R. Aynard [11] pour l'étude, par l'effet Raman, de l'eau de cristallisation du gypse.

Soit [T] le tenseur relatif à une vibration simple ν_i de l'ion libre ; on suppose que le tenseur relatif à la vibration correspondante de l'ion dans le cristal est le même tenseur [T]. Les tenseurs relatifs aux autres ions de la maille se déduisent du tenseur [T] par symétrie. Le tenseur relatif à une vibration de l'ensemble de la maille est la somme des tenseurs relatifs aux différents ions de la maille. Pour faire cette somme, il faut tenir compte des différences de phase qui existent entre les vibrations des ions de la maille et qui dépendent du mode de couplage des ions dans la vibration d'ensemble de la maille. On obtient ainsi les tenseurs relatifs aux différentes vibrations de l'ensemble E_i, desquels on déduit par la méthode habituelle les valeurs des intensités des raies de Raman. Ces intensités se trouvent alors exprimées en fonction des coefficients du tenseur [T] et des paramètres définissant la position des ions dans le cristal.

Une étude théorique, faite en collaboration avec J. P. Mathieu [13], sur les règles de sélection des vibrations dégénérées, permet d'étendre ces résultats au cas où la vibration ν_i est dégénérée dans l'ion libre et subit une cessation de dégénérescence dans le cristal. Dans cette étude, nous avons attribué un tenseur de polarisabilité dérivé à chacune des coordonnées normales de la vibration dégénérée, ce qui permet d'attribuer un tenseur à chacune des vibrations provenant de la cessation de dégénérescence. On procède alors comme nous l'avons indiqué ci-dessus, à partir de chacune de ces vibrations.

Comme les différents tenseurs relatifs aux différentes coordonnées

normales de la vibration dégénérée de fréquence ν_i présentent entre eux des relations, on trouve des relations entre les différents tenseurs des vibrations de l'ensemble E_i, ce qui fournit des valeurs relatives pour les intensités de toutes les raies de Raman de cet ensemble.

Dans certains cas, nous indiquerons la présence des termes du premier ordre. Supposons que l'abaissement de symétrie de l'ion soit caractérisé par la perte d'un élément de symétrie C. Deux vibrations de types de symétrie A′ et A″ différents par rapport à C, mais identiques par rapport aux autres éléments de symétrie, viennent se confondre, quand l'ion perd l'élément de symétrie C, en un seul type, soit A. Soient $[T]_{A'}$ et $[T]_{A''}$ les tenseurs permis par la symétrie dans les vibrations A′ et A″. Si une vibration est de type A′ dans l'ion non perturbé, nous écrirons son tenseur dans l'ion de symétrie plus basse :

$$[T]_A = [T]_{A'} + \lambda[T]_{A''}$$

λ étant égal à zéro à l'approximation d'ordre zéro.

Le tenseur $\lambda[T]_{A''}$ nous servira seulement à connaître la présence de certains coefficients ; nous ne pourrons préciser leur grandeur *a priori* car nous ne connaissons que la symétrie des forces de perturbation. C'est l'expérience qui nous donnera l'ordre de grandeur de ces termes et nous renseignera sur la grandeur des forces de perturbation.

Tous ces résultats théoriques permettent d'interpréter un grand nombre de faits expérimentaux et d'étudier la nature de la perturbation apportée à l'ion par l'entourage cristallin.

5. Techniques expérimentales. — J'ai taillé les cristaux à partir d'échantillons naturels (soigneusement choisis pour leur limpidité), en forme de parallélipipèdes rectangles dont les faces étaient respectivement parallèles aux plans de symétrie de l'ellipsoïde des réfractivités ; cette taille est nécessaire si l'on veut, à partir des intensités et des polarisations des raies de Raman, pouvoir déduire le type de symétrie des vibrations correspondantes du cristal et les variations de la polarisabilité dans ces vibrations.

J'ai utilisé le montage classique pour l'étude de l'effet Raman, avec mesure des facteurs de dépolarisation, la lumière incidente étant naturelle ; il comprend un prisme de Wollaston [10]. Pour rendre horizontales les vibrations lumineuses des deux faisceaux avant leur entrée dans le spectrographe, j'utilisais une bilame demi-onde [21] placée devant la fente du spectrographe.

La source était un arc à vapeur de mercure, à courant continu, marque Gallois, dont j'utilisais la radiation 4 358 Å et parfois aussi la radiation 4 047 Å.

Le spectrographe employé était un spectrographe Cojan-Huet, modèle pour chimistes à deux prismes de verre, sans réglage. Il est ouvert à F/8, sa dispersion est égale à 20 Å/mm. pour la longueur d'onde 4 550 Å. L'étude de la barytine a été faite avec un spectrographe Cojan à trois prismes ouvert à F/6, dont la dispersion est égale à 13 Å/mm. dans la région 4 550 Å.

Les fréquences des raies ont été déterminées au comparateur avec une précision moyenne de 1 cm^{-1} [7]. Les facteurs de dépolarisation et les intensités relatives des raies de Raman ont été mesurés par photométrie photographique avec l'aide d'un microphotomètre enregistreur Chalonge. Dans la mesure des intensités relatives de deux raies de fréquence différente j'ai tenu compte de la variation de l'émission de la source photométrique auxiliaire en fonction de la longueur d'onde [14] [15]. Dans le cas où des mesures n'ont pu être faites, des appréciations qualitatives les remplacent : T. F. très forte ; F. forte ; *m*, moyenne ; *f*, faible.

6. Notations. — Nous désignerons par Ox la direction de la lumière incidente, Oy celle de la lumière diffusée, Oz la direction verticale, perpendiculaire à ces deux dernières ; par OX, OY, OZ les axes de l'ellipsoïde des réfractivités pour la lumière bleue dans chacun des cristaux étudiés. Pour les différencier, nous donnerons les indices de réfraction correspondant à chacun d'eux. Dans le cas des cristaux orthorhombiques, les axes OX, OY, OZ, parallèles aux axes binaires du cristal, sont respectivement choisis perpendiculaires aux faces h^1, g^1, p. Dans le cas des cristaux uniaxes, l'axe d'ordre supérieur à deux est l'axe OZ.

Pour un cristal biaxe, et pour la méthode employée, il existe 6 cas d'étude. Le tableau suivant fixe, pour chaque cas, la position des axes liés au cristal, OX, OY, OZ, relativement aux axes du montage, Ox, Oy, Oz :

TABLEAU I

	Ox	Oy	Oz
Cas 1	OZ	OX	OY
Cas 2	OZ	OY	OX
Cas 3	OX	OZ	OY
Cas 4	OY	OZ	OX
Cas 5	OX	OY	OZ
Cas 6	OY	OX	OZ

Dans un cristal uniaxe, ces 6 cas se réduisent à 3, les directions OX et OY étant équivalentes :

cas 1 et 2 axe ternaire $OZ//Ox$
cas 3 et 4 axe ternaire $OZ//Oy$
cas 5 et 6 axe ternaire $OZ//Oz$

Pour chaque vibration, les données de symétrie imposent en général certaines conditions au tenseur reliant le moment électrique induit au champ électrique incident. Cependant pour prévoir les intensités relatives et les facteurs de dépolarisation des raies de Raman dans chacun des cas étudiés, je me servirai du tenseur le plus général, rapporté aux axes OX, OY, OZ, liés au cristal :

$$[T] = \begin{vmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{ZX} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{ZX} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{vmatrix}$$

et j'appliquerai aux résultats trouvés, dans chaque cas particulier, les règles de sélection imposées par la symétrie. La représentation de J. Cabannes [8] donne immédiatement les composantes M_x, M_z du moment induit en fonction de celles, E_y, E_z, de la vibration lumineuse incidente, dans les six cas d'observation possibles.

Le tableau II donne les valeurs des facteurs de dépolarisation $\rho = \frac{M_x^2}{M_z^2}$ et des intensités relatives $I = M_x^2 + M_z^2$ dans chacun de ces six cas :

Tableau II

	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6
$\rho =$	$\frac{\varepsilon_{ZX}^2 + \varepsilon_{YZ}^2}{\varepsilon_{XY}^2 + \varepsilon_{YY}^2}$	$\frac{\varepsilon_{ZX}^2 + \varepsilon_{YZ}^2}{\varepsilon_{XX}^2 + \varepsilon_{XY}^2}$	$\frac{\varepsilon_{XY}^2 + \varepsilon_{ZX}^2}{\varepsilon_{YY}^2 + \varepsilon_{YZ}^2}$	$\frac{\varepsilon_{XY}^2 + \varepsilon_{YZ}^2}{\varepsilon_{XX}^2 + \varepsilon_{ZX}^2}$	$\frac{\varepsilon_{XY}^2 + \varepsilon_{ZX}^2}{\varepsilon_{YZ}^2 + \varepsilon_{ZZ}^2}$	$\frac{\varepsilon_{XY}^2 + \varepsilon_{YZ}^2}{\varepsilon_{ZX}^2 + \varepsilon_{ZZ}^2}$
$I =$	$\varepsilon_{YY}^2 + A$	$\varepsilon_{XX}^2 + A$	$\varepsilon_{YY}^2 + A$	$\varepsilon_{XX}^2 + A$	$\varepsilon_{ZZ}^2 + A$	$\varepsilon_{ZZ}^2 + A$

avec $A = \varepsilon_{XY}^2 + \varepsilon_{YZ}^2 + \varepsilon_{ZX}^2$.

Dans la suite de ce travail, un axe de symétrie d'ordre n parallèle à l'axe OZ sera désigné par C_n^Z, un plan de symétrie perpendiculaire à OZ par σ_Z, un centre de symétrie par i. Les groupes de symétrie seront donnés dans le système de notations adopté par la conférence internationale de Zurich [23]. Les dénominations des types de symétrie des mouvements sont celles de Placzek [28].

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES CARBONATES ET DES NITRATES

CHAPITRE PREMIER

Etude des ions complexes.

On attribue aux ions CO_3^{--} et NO_3^- la symétrie du groupe D_{3h} ($\bar{6}$ $2m$) qui est celle d'un triangle équilatéral.

Appelons C_3^Z l'axe ternaire perpendiculaire au plan σ_Z du triangle, C_2^Y un des axes binaires. Dans un ion CO_3 libre, l'atome de carbone, C, a la symétrie D_{3h} ($\bar{6}$ $2m$), les trois atomes d'oxygène, O, forment une même famille de symétrie C_{2v} ($2mm$). Le tableau suivant donne pour chacun des types de vibrations propres, leur symétrie relativement à des éléments de symétrie de l'ion, les degrés de liberté des atomes de chaque famille (pour C_{2v} ce sont les degrés de liberté de l'atome O situé dans le plan σ_X), les mouvements d'ensemble de l'ion, les règles de sélection pour l'effet Raman et l'infrarouge [1], enfin le dénombrement des vibrations [22].

Tableau III

Types	C_3^Z	C_2^Y	σ_Z	σ_X	C_{2v}	D_{3h}		Raman	Infra-rouge	Dénombrement
A'_1	s	s	s	s	1(Y)	0		$\varepsilon_{XX} = \varepsilon_{YY}, \varepsilon_{ZZ}$	I	1
A''_1	s	s	a	a	0	0		I	I	0
A'_2	s	a	s	a	1(X)	0	R_Z	I	I	0
A''_2	s	a	a	s	1(Z)	1(Z)	T_Z	I	M_Z	1
E'	d_c	—	s	—	2(⊥)	1(⊥)	$T_\perp$	$\lvert\varepsilon_{XX}\rvert = \lvert\varepsilon_{YY}\rvert = \lvert\varepsilon_{XY}\rvert$	$M_\perp$	2
E''	d_c	—	a	—	1(Z)	0	$R_\perp$	$\lvert\varepsilon_{YZ}\rvert = \lvert\varepsilon_{ZX}\rvert$	I	0

(1) Les colonnes des règles de sélection contiennent non pas les coefficients du tenseur et les composantes du moment interdits, mais au contraire ceux qui peuvent apparaître dans une vibration du type correspondant.

La théorie prévoit donc 4 vibrations propres dont 2 sont doublement dégénérées ; l'expérience montre qu'il y a bien 4 fréquences de vibration. Je les désignerai par ν_1 (type A_1'), ν_2 (type A_2''), ν_3 et ν_4 (type E').

La fréquence simple ν_1 est voisine de 1 080 cm^{-1} ; elle correspond à la vibration de type A_1', qui est la pulsation symétrique du triangle formé par les oxygènes. Permise en effet Raman, il lui correspond un tenseur :

$$(\mathrm{I},1) \qquad [T]_A = \begin{vmatrix} \varepsilon_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{XX} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{ZZ} \end{vmatrix}$$

Elle est interdite en infrarouge.

La fréquence simple ν_2 est située vers 850 cm^{-1} ; dans la vibration correspondante, de type A_2'', les oxygènes d'une part, le carbone d'autre part se déplacent en sens inverse perpendiculairement au plan de l'ion. Elle est interdite en effet Raman et donne naissance à un moment M_Z en infrarouge.

Les deux fréquences doubles, ν_3 ($\sim$ 700 cm^{-1}) et ν_4 ($\sim$ 1 450 cm^{-1}) sont de type E'. Ce sont les vibrations dégénérées de déformation et de valence de l'ion.

Les règles de sélection pour l'effet Raman, écrites globalement dans le tableau III, donnent un tableau des valeurs absolues (1) :

$$(\mathrm{I},2) \qquad [T]_{E'} = \begin{vmatrix} \alpha & \alpha & 0 \\ \alpha & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Mais dans le cas où il y a cessation de la dégénérescence par abaissement de symétrie de l'ion, ou dans celui où nous faisons un changement d'axes, nous devons considérer les deux tenseurs :

$$(\mathrm{I},3) \qquad [T]_{E'}^{(1)} = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & 0 \\ \varepsilon_2 & -\varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad [T]_{E'}^{(2)} = \begin{vmatrix} \varepsilon_2 & -\varepsilon_1 & 0 \\ -\varepsilon_1 & -\varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

relatifs chacun à une des coordonnées normales q_1 et q_2 de la vibration dégénérée [13].

En infrarouge, ces vibrations donnent naissance à un moment $M_\perp$, perpendiculaire à l'axe OZ.

Il n'existe pas de vibration de type E'' dans l'ion CO_3. Cependant

(1) Ce tableau n'est pas un tenseur ; cependant pour simplifier le langage nous continuerons dans la suite du texte à l'appeler tenseur comme on le fait généralement.

les tenseurs relatifs à des vibrations de ce type nous serviront dans l'étude des perturbations de l'ion CO_3.

Le tableau des valeurs absolues s'écrit :

(I,4) $$[T]_{E''} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & \beta \\ \beta & \beta & 0 \end{vmatrix} ;$$

les deux tenseurs correspondants sont :

(I,5) $$[T]_{E''}^{(1)} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon_3 \\ 0 & 0 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_3 & \varepsilon_4 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad [T]_{E''}^{(2)} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\varepsilon_4 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \\ -\varepsilon_4 & \varepsilon_3 & 0 \end{vmatrix} .$$

Une telle vibration est interdite en infrarouge.

Tous les autres types de vibrations (A_1'', A_2'), non représentés dans l'ion CO_3, sont interdits dans l'effet Raman et dans l'infrarouge.

Tous ces résultats s'appliquent sans changement au cas de l'ion NO_3.

CHAPITRE II

Etude des carbonates rhomboédriques. Dolomie. Comparaison avec la calcite.

Etude théorique

1. Structure du cristal. — La dolomie, carbonate de calcium et de magnésium, est un cristal rhomboédrique. Sa formule chimique est $(CO_3)_2CaMg$. L'étude aux rayons X de la dolomie a été faite par Bragg [2] en 1913. Sa maille contient deux ions CO_3^{--} et deux ions métalliques : Ca^{++} et Mg^{++}. Sa structure est analogue à celle de la calcite, un ion Ca de la maille de celle-ci étant remplacé dans la dolomie par un ion Mg, ce qui abaisse la symétrie du cristal. Le groupe de symétrie de la calcite est D_{3d}^6 ($R\bar{3}c$), celui de la dolomie C_{3i}^2 ($R\bar{3}$). Les axes de symétrie binaire qui, dans la calcite, sont confondus avec les axes binaires des ions CO_3, n'existent plus dans la dolomie ; en particulier, la symétrie des ions CO_3, qui dans la calcite est D_3 (32), est abaissée dans la dolomie et devient C_3 (3), celle d'un ion pyramidal.

Les dimensions de la maille sont intermédiaires entre celles de la maille de la calcite et celles de la maille de la magnésite, ainsi que l'on devait s'y attendre ; mais Bragg attribue aux ions Ca et Mg des places symétriques (mêmes distances entre chacun de ces ions et les

ions qui les entourent) ; ceci est anormal, les rayons des ions Ca^{++} (1,06 Å) et Mg^{++} (0,74 Å) étant très différents l'un de l'autre. Bragg signale qu'il reste encore un doute sur l'interprétation des spectres, et qu'il serait intéressant de revenir sur ces mesures : ce qui n'a pas été fait, à ma connaissance, depuis lors.

2. Vibrations propres. Règles de sélection et de polarisation. — Les différents types de symétrie des vibrations propres, les règles de sélection correspondantes et le dénombrement des vibrations de chaque type sont contenus dans le tableau IV pour la calcite d'une part et pour la dolomie d'autre part :

TABLEAU IV

Calcite								Dolomie						
Type	C_3^Z	C_2^Y	i	Raman	I. R.	Int.	Ext.	Type	C_3^Z	i	Raman	I. R.	Int.	Ext.
A_{1g}	s	s	s	T_A	I	1	0	A_g	s	s	T_A	I	2	2
A_{2g}	s	a	s	I	I	1	2							
A_{1u}	s	s	a	I	I	1	1	A_u	s	a	I	M_Z	2	4-1
A_{2u}	s	a	a	I	M_Z	1	3-1							
E_g	d_c	—	s	$[T]'_E$	I	2	2	E_g	d_c	s	$[T]'_E$	I	2	2
E_u	d_c	—	a	I	$M_X = M_Y$	2	4-1	E_u	d_c	a	I	$M_X = M_Y$	2	4-1

$$\text{avec : } [T]_A = \begin{vmatrix} \varepsilon_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{XX} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{ZZ} \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad [T]'_E = \begin{vmatrix} a & a & b \\ a & a & b \\ b & b & 0 \end{vmatrix},$$

$[T]'_E$ étant seulement un tableau des valeurs absolues.

La symétrie de la dolomie étant plus basse que celle de la calcite, des types de vibrations différents dans la calcite viennent se confondre dans la dolomie. On peut cependant faire correspondre, à chaque vibration propre de la calcite, une vibration propre de la dolomie ; certaines vibrations qui sont interdites dans la calcite sont permises dans la dolomie ; mais les différences entre la calcite et la dolomie étant assez faibles, on doit s'attendre à ne voir apparaître que faiblement de telles vibrations dans la dolomie.

Le tableau V donne les valeurs théoriques du facteur de dépolarisation ρ et des intensités relatives I des raies de Raman pour les types de vibration permis, dans les trois cas d'étude. On trouve ces valeurs en appliquant les règles de sélection de chaque type de vibration aux résultats généraux du tableau II.

TABLEAU V

Direction de l'axe optique OZ	Ox	Oy	Oz
Vibration { A_g dolomie / A_{1g} calcite }	$\rho_x = 0$ $I_x = \varepsilon^2_{XX}$	$\rho_y = 0$ $I_y = \varepsilon^2_{XX}$	$\rho_z = 0$ $I_z = \varepsilon^2_{ZZ}$
Vibration { E_g dolomie / E_g calcite }	$\rho_x = \frac{b^2}{a^2}$ $I_x = 2(a^2 + b^2)$	$\rho_y = 1$ $I_y = 2(a^2 + b^2)$	$\rho_z = 1 + \frac{a^2}{b^2}$ $I_z = a^2 + 2b^2$

3. Vibrations externes. — Pour avoir une représentation des différentes vibrations propres externes de la dolomie, et pour pouvoir comparer les spectres de la dolomie et de la calcite, j'ai reproduit sur la figure 1 les schémas faits par J. Cabannes [9] pour les vibrations externes de la calcite. Sous chaque schéma, j'ai indiqué les règles de sélection dans les cas de la calcite et de la dolomie. On voit que trois vibrations interdites dans la calcite deviennent permises dans la dolomie : deux en effet Raman et une en absorption infrarouge.

Dans les spectres de Raman de la dolomie, la théorie prévoit donc deux fortes raies dégénérées correspondant aux raies de la calcite.

Si l'on admet la séparation des vibrations externes des cristaux contenant des ions complexes en vibrations des centres de gravité des ions et librations des ions complexes, ces deux vibrations dégénérées externes sont constituées :

— l'une par des librations dégénérées des ions CO_3 autour d'axes contenus dans leur plan (vibration 7, fig. 1);

— l'autre, par des vibrations de cisaillement dégénérées des ions CO_3 perpendiculaires à l'axe OZ, où le centre de gravité de l'ion CO_3 décrit un cercle d'axe OZ, l'orientation de l'ion restant fixe (vibration 6, fig. 1).

La théorie prévoit de plus deux faibles raies symétriques correspondant à des vibrations interdites dans la calcite (vibrations 1 et 2, fig. 1).

4. Vibrations internes. — *Vibrations d'un ion.* — Le tableau VI donne la symétrie des vibrations ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4 de l'ion CO_3 pour les différentes symétries de l'ion : D_{3h} (ion libre), D_3 (calcite), C_3 (dolomie), et les règles de sélection qui s'en déduisent.

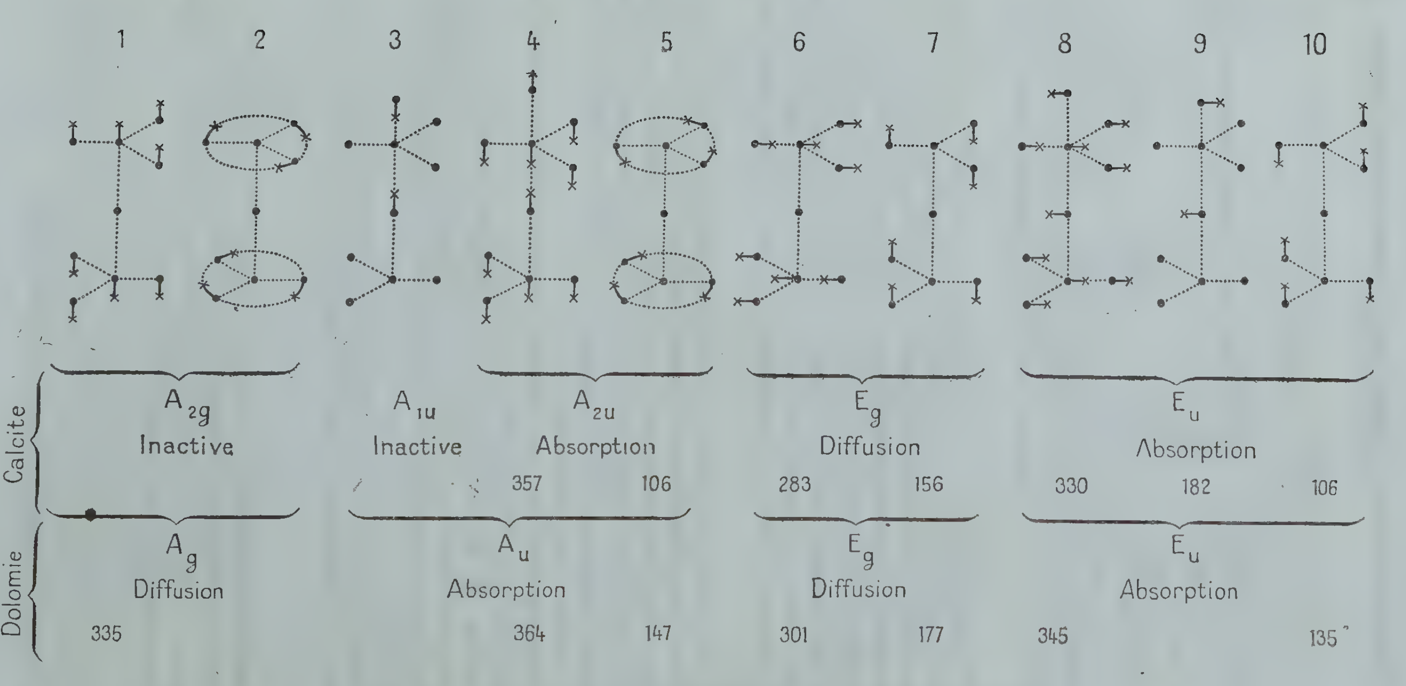


Fig. 1. — Vibrations externes de la calcite et de la dolomie.

TABLEAU VI

	C_3^Z	C_2^Y	σ_Z	D_{3h} Type	D_{3h} Raman	D_{3h} I. R.	D_3 Type	D_3 Raman	D_3 I. R.	C_3 Type	C_3 Raman	C_3 I. R.
ν_1	*s*	*s*	*s*	A_1'	$[T]_A$	I	A_1	$[T]_A$	I	A	$[T]_A$	λM_Z
	s	*s*	*a*	A_1''	I	I						
	s	*a*	*s*	A_2'	I	I						
ν_2	*s*	*a*	*a*	A_2''	I	M_Z	A_2	I	M_Z	A	$\lambda[T]_A$	M_Z
ν_3 ou ν_4	*dc*	—	*s*	E′	$[T]_{E'}$	$M_\perp$	E	$[T]_{E'} + \lambda[T]_{E''}$	$M_\perp$	E	$[T]_{E'} + \lambda[T]_{E''}$	$M_\perp$
	dc	—	*a*	E″	$[T]_{E''}$	I						

Les tenseurs $[T]_A$, $[T]_{E'}$, $[T]_{E''}$ sont les tenseurs (I,1), (I,2) et (I,4). Il suffit de considérer les tenseurs globaux, puisqu'il n'y a pas cessation de dégénérescence.

La valeur $\lambda = 0$ pour les règles de sélection correspond à l'approximation d'ordre zéro.

Vibrations de la maille. — Elles proviennent du couplage, symétrique ou antisymétrique, des vibrations internes des deux ions CO_3 de la maille symétriques l'un de l'autre par rapport à un centre.

Seuls les couplages symétriques sont actifs en effet Raman et ils conduisent aux mêmes tenseurs que pour un seul ion, chaque ensemble E_i ne contient qu'une raie de Raman ; seuls les couplages antisymétriques sont actifs en infrarouge, avec un moment de même orientation que pour un des ions de la maille.

Les effets de la perturbation de symétrie sont donc les suivants :

— les vibrations ν_1 interdite en infrarouge, ν_2 interdite en effet Raman, dans l'ion libre ou dans la calcite, ne sont plus interdites dans la dolomie ;

— les coefficients $\varepsilon_{YZ} = \varepsilon_{ZX} = b$ (coefficients du tenseur $[T]_{E''}$), interdits dans les vibrations dégénérées de l'ion libre, sont permis dans les vibrations correspondantes de la calcite et de la dolomie.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

5. Effet Raman. — Le cristal de dolomie que j'ai utilisé (provenance Djelfa, Algérie) a été taillé en forme de parallélipipède rectangle avec deux faces perpendiculaires à l'axe optique OZ.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU VII

Fréquences en cm^{-1}	Intensités relatives et polarisations des raies Direction de l'axe optique OZ				Types	Ensembles
		Ox	Oy	Oz		
176	ρ	1,40	1,00	1,21	E_g	
	I	0,75	0,9	0,65		
301	ρ	9,8	0,96	1,10	E_g	
	I	1	1	1		
335	ρ	0	0	—	A_g	
	I	0,03	0,03	0		
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
724	ρ	0,09	1,10	6,3	E_g	E_3
	I	0,15	0,20	0,08		
1 099	ρ	0,02	0,37	0,18	A_g	E_1
	I	1,9	2,3	0,5		
1 444	ρ	0,63	1,06	2,0	E_g	E_4
	I	0,06	0,14	0,04		
1 754	ρ	0	0	0	A_g	
	I	0,06	0,04	0,04		

Les intensités des différentes raies sont rapportées dans chacun des cas à celle de la raie 301 cm^{-1}.

J'ai refait des mesures de polarisation pour les spectres de Raman de la calcite. J'obtiens des résultats très semblables aux mesures les plus récentes, faites par Michalke [24] en 1938.

6. Infrarouge. — Les vibrations *externes* ont été étudiées par Th. Liebisch et H. Rubens [20] au moyen des spectres de réflexion infrarouges. Les fréquences des maxima se trouvent sur la figure 1, sous les schémas de vibration correspondants, selon l'attribution de J. Cabannes. Les vibrations *internes* ont été étudiées à deux reprises par Schaefer et ses collaborateurs [31], [33].

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

7. Vibrations externes dégénérées. — *Attribution et fréquences.* — Il existe dans le spectre de basse fréquence de la dolomie deux fortes raies dégénérées (176 et 301 cm^{-1}), homologues des deux raies de la calcite. Elles sont relatives respectivement à une libration et à une vibration de cisaillement des ions CO_3 (1). Leur fréquence est plus

(1) Nedungadi [25] et Sundara Rama Rao [35] attribuent pour le cristal de nitrate de sodium, la raie de fréquence plus élevée à la libration des

élevée que celle des vibrations homologues de la calcite. Il en est de même pour toutes les fréquences des vibrations actives en infrarouge, ainsi qu'on peut le voir aisément sur la figure 1. Ce résultat est en accord avec le fait que les distances interioniques sont plus faibles dans la dolomie que dans la calcite alors que les ions gardent la même charge. On peut remarquer que l'augmentation relative de fréquence quand on passe de la calcite à la dolomie est plus grande pour les librations des ions CO_3 (augmentation relative entre 13 et 37 o/o) que pour les vibrations des centres de gravité (augmentation relative entre 2 et 6 o/o).

Polarisation. — La polarisation de la raie 301 cm^{-1} s'accorde avec la polarisation théorique (tableau V) pour le type E_g (1). Elle permet de déterminer le rapport $\frac{b^2}{a^2}$ des coefficients du tenseur qui est donné, pour les vibrations dégénérées des carbonates et des nitrates rhomboédriques, dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

	Calcite		Dolomie L. Couture	NO_3Na T. M. K. Nedungadi [25]
	H. Michalke [24]	L. Couture		
Raie de plus basse fréquence	4,5 ± 0,5	5,0 ± 1	—	5
Raie de plus haute fréquence	4,5 ± 0,5	5,5 ± 1	10 ± 2	24

Pour toutes ces raies on trouve $b > a$. Cherchons la signification des coefficients a et b.

A. Kastler et A. Rousset [19] ont montré comment les librations de molécules ou d'ions anisotropes autour d'axes OX et OY faisaient

ions NO_3 ; ils s'appuient sur le fait que cette raie est plus intense que l'autre. Mais l'interprétation complète des spectres de Raman et des spectres infrarouges de la calcite a conduit J. Cabannes à l'attribution inverse [9].

(1) Pour la raie 176 cm^{-1} de la dolomie il y a désaccord quantitatif des valeurs de ρ et de la théorie. Mais il existe deux raies du mercure situées respectivement à 145 et à 177 cm^{-1} de la raie excitatrice. La raie à 145 cm^{-1} apparaît nettement sur tous mes spectres, on doit donc penser que la raie à 177 cm^{-1} vient se superposer à la raie de Raman de la dolomie, ce qui change les valeurs de ρ.

apparaître respectivement les coefficients du tenseur ε_{YZ} et $\varepsilon_{ZX} = b$, relatifs à un mouvement de précession de l'ellipsoïde de polarisabilité autour de l'axe OZ.

On doit admettre que les vibrations de cisaillement, sans variation d'orientation des ions complexes, peuvent faire apparaître fortement ce coefficient *b*. Représentons les deux CO_3 de la maille, responsables de la plus grande partie de la réfractivité de celle-ci, dans une vibration de cisaillement. On conçoit que cette vibration fasse pivoter l'axe de l'ellipsoïde des polarisabilités comme le représente la figure 2, *a* ; si les ions étaient isotropes, on aurait encore le même effet, l'axe de l'ellipsoïde passant alors toujours par le centre des deux ions (fig. 2, *b*).

Le coefficient $a = | \varepsilon_{XX} | = | \varepsilon_{YY} | = | \varepsilon_{XY} |$ est relatif à des déformations de l'ellipsoïde et à une rotation autour de l'axe OZ. Bien

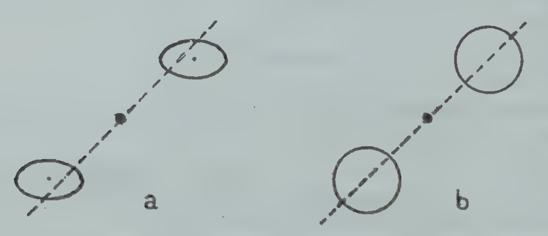


Fig. 2. — Précession de l'axe de l'ellipsoïde de polarisabilité dans une vibration de cisaillement.

qu'inférieur à *b* dans ces vibrations dégénérées externes, il n'est cependant pas négligeable. On doit attribuer son apparition au fait que les vibrations déforment les atmosphères électroniques des différents ions. Le rapport $\frac{b}{a}$ est le même, dans la calcite et NO_3Na pour la raie de plus basse fréquence attribuée aux librations ; pour la raie de plus haute fréquence attribuée aux cisaillements, il varie dans les différents cristaux.

8. Vibrations externes symétriques. — Les deux autres raies de basse fréquence prévues par la théorie dans le spectre de Raman de la dolomie et qui n'ont pas d'équivalent dans le spectre de la calcite doivent révéler l'abaissement de la symétrie du cristal de dolomie relativement à celui de calcite. J'ai trouvé dans mes spectres une seule des deux raies prévues. Elle est faible, polarisée (type A_g), située à 335 cm^{-1}. Je l'ai attribuée à la vibration des ions CO_3 l'un vers l'autre suivant OZ (vibration 1, fig. 1) plutôt qu'à la libration d'ensemble de la maille autour de OZ (vibration 2, fig. 1). La vibra-

tion 1, en effet, qui est une vibration des centres de gravité des ions CO_3, doit avoir une fréquence voisine de la fréquence de la vibration dégénérée de cisaillement (301 cm^{-1}), qui, elle aussi, est une vibration des centres de gravité des ions CO_3. On comprend d'autre part que la vibration 2 n'apparaisse pas : en effet, son intensité doit être faible non seulement à cause de la symétrie approchée de la dolomie (raie correspondante interdite dans la calcite), mais aussi parce que les librations des ions CO_3 autour de leur axe ternaire ne peuvent produire que de faibles variations de polarisabilité.

9. Vibrations internes. — *Effet Raman.* — Sur les quatre raies permises dans les spectres de Raman de la dolomie trois seulement apparaissent : ce sont les trois raies correspondant à celles des spectres de la calcite. La vibration ν_2 ($\sim$ 850 cm^{-1}) interdite dans le cristal de calcite (ion CO_3 plan) et permise dans le cristal de dolomie (ion CO_3 pyramidal), n'apparaît pas. Les trois autres raies ont, dans le cas de la dolomie, une fréquence légèrement plus élevée (de l'ordre de 1 o/o) que dans le cas de la calcite. Nous verrons plus loin (p. 61) que les fréquences de vibrations d'un ion complexe sont d'autant plus élevées que les ions métalliques voisins de cet ion dans le cristal ont une polarisabilité plus faible ; or, l'ion Mg a bien une polarisabilité plus faible que l'ion Ca (réfractivités ioniques 0,44 et 1,99 cm^3).

Vibration ν_1 (1 099 cm^{-1}). — Les résultats en effet Raman sont tout à fait analogues à ceux de la calcite ainsi que le montre le tableau suivant :

Tableau IX

	Dolomie	*Calcite*	
	L. Couture	H. Michalke	L. Couture
ρ_x	0,02	< 0,04	0,03
I_x	1,9	1,4	—
ρ_y	0,37	0,4	0,31
I_y	2,3	1,4	2,4
ρ_z	0,18	0,2	0,20
I_z	0,5	0,3	0,4

(Les différences entre mes mesures et celles de Michalke pour les intensités des raies qui sont relatives à la raie 301 cm^{-1} sont dues à ce que Michalke ne fait pas la correction relative à la différence des longueurs d'ondes des raies : cf. p. 11).

La polarisation est anormale pour une raie provenant d'une vibration totalement symétrique puisque ρ_y et ρ_z sont différents de zéro ; de plus, aucun tenseur symétrique ne peut rendre compte des faits expérimentaux.

Vibration ν_2 ($\sim$ 850 cm^{-1}). — Elle n'apparaît sur aucun de mes clichés. La dissymétrie pyramidale des ions n'est donc pas mise en évidence par cette vibration.

L'harmonique double de cette vibration apparaît, comme dans les spectres de la calcite (1 754 cm^{-1} pour la dolomie et 1 748 cm^{-1} pour la calcite).

Vibrations ν_3 (724 cm^{-1}) *et* ν_4 (1 444 cm^{-1}). — La polarisation de ces raies est compatible avec les valeurs théoriques données par le tableau V. Elle conduit à des valeurs du rapport $\frac{b^2}{a^2}$ données dans le tableau suivant, pour la calcite, la dolomie et le nitrate de sodium :

Tableau X

	Calcite		Dolomie L. Couture	NO_3Na T. M. K. Nedungadi [25]
	H. Michalke [24]	L. Couture		
Vibration ν_3	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,05	0
Vibration ν_4	—	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0

J'ai trouvé théoriquement, en admettant la règle d'additivité des tenseurs pour les deux ions de la maille, que le tenseur relatif à l'ensemble de la maille, identique (à un facteur 2 près) au tenseur relatif à un ion (tableau VI, p. 19), est, pour la calcite ou la dolomie :

$$[T]_{E'} + \lambda[T]_{E''} = \begin{vmatrix} \alpha & \alpha & \lambda\beta \\ \alpha & \alpha & \lambda\beta \\ \lambda\beta & \lambda\beta & 0 \end{vmatrix}$$

La valeur théorique de $\frac{b^2}{a^2}$ est donc, dans ce cas, $\frac{\lambda^2\beta^2}{\alpha^2}$. Le tableau X des valeurs expérimentales montre que $\frac{b^2}{a^2}$ est différent de zéro pour les deux vibrations dégénérées, donc $\lambda \neq 0$; on serait tenté de conclure à une perturbation des vibrations dégénérées de l'ion CO_3 par l'entourage cristallin, surtout importante pour la vibration de valence, et mettant en évidence la perte du plan de l'ion comme plan de symétrie.

Montrons cependant que, dans le cas particulier de ces vibrations, la règle d'additivité des tenseurs peut n'être pas suffisante.

En effet, dans une vibration interne d'un cristal, le centre de gravité de chaque ion reste immobile ; dans une vibration dégénérée

interne de l'ion CO_3, l'atome de carbone décrit un cercle centré sur l'axe ternaire, le centre de gravité des trois atomes d'oxygène décrit aussi un cercle autour de cet axe. Dans une vibration d'ensemble de la maille active en effet Raman, les deux ions CO_3 de la maille vibrent symétriquement par rapport au centre de symétrie (voir fig. 3). Mais ce sont presque uniquement les trois atomes d'oxygène qui sont responsables de la polarisabilité d'un ion CO_3 ; on voit sur la figure 3 que les deux groupes d'atomes d'oxygène de chaque ion exécutent l'un par rapport à l'autre un mouvement de cisaillement. Nous avons vu, en étudiant les vibrations externes du cristal, qu'un tel mouvement produisait justement un mouvement de précession de l'ellipsoïde des polarisabilités autour de l'axe OZ, et faisait apparaître des coefficients $b = \varepsilon_{ZX} = \varepsilon_{YZ}$ du tenseur.

Il en résulte que les coefficients b qui apparaissent expérimentalement peuvent être dus :

— en partie, à la déformation des vibrations par l'entourage cristallin de chacun des ions,

— en partie, au déplacement relatif des atmosphères électroniques des deux ions de la maille.

Ces deux possibilités sont permises par la symétrie et nous ne pouvons savoir *a priori* quelle est leur importance relative, sauf par des raisonnements portant sur l'ordre de grandeur de ces phénomènes.

Nous verrons qu'il apparaît un coefficient du tenseur analogue dans les spectres des vibrations dégénérées de valence de l'ion CO_3 de l'aragonite ; ce coefficient ne peut alors être attribué qu'à une perturbation de l'ion résultant de la perte du plan de l'ion comme plan de symétrie. La présence de ce coefficient, du même ordre de grandeur que celui de la dolomie montre, par analogie, que le coefficient b de la dolomie peut être dû, au moins en partie, à la perturbation des ions par leur entourage.





Fig. 3. — Cisaillement du centre de polarisabilité dans une vibration dégénérée interne de l'ion CO_3.

C, atome de carbone ; O, centre de gravité des trois ions oxygène.

Pour généraliser ces remarques disons que l'on pourrait définir un centre de polarisabilité des molécules ou des ions complexes de la même façon que le centre de gravité, le facteur de masse étant remplacé par la polarisabilité des atomes composant la molécule ou l'ion. Pour les fluides il est inutile de définir un centre de polarisabilité des molécules, car seules les variations de l'orientation et les déformations de l'ellipsoïde des polarisabilités ont une action dans la diffusion de Raman, ses translations n'en ont pas. Il n'en est pas de même dans le cas des cristaux et, si nous affectons un ellipsoïde (ou un tenseur) à chacun des ions de la maille, les déplacements des différents ellipsoïdes les uns par rapport aux autres peuvent avoir

une influence sur la diffusion de la lumière. Les déplacements des centres de polarisabilité des ions complexes dans une vibration ne pourront d'ailleurs avoir quelque importance dans la diffusion que si la vibration externe de la maille se faisant sur le même schéma que les déplacements des atmosphères électroniques produit une forte raie de Raman.

Infrarouge : Vibration ν_1. — Il apparaît *en infrarouge*, dans le spectre d'absorption d'une lame taillée perpendiculairement à l'axe, un léger maximum à 9,26 μ [33]. Les auteurs pensent que cette vibration « interdite » apparaît à cause de l'anharmonicité des vibrations.

Mais, d'une part, nous avons vu que cette vibration n'est pas interdite dans le cas de la dolomie (à cause de la dissymétrie pyramidale de l'ion CO_3), d'autre part, l'anharmonicité des vibrations n'explique pas l'apparition de cette bande en absorption dans une lame taillée perpendiculairement à l'axe. En effet, même anharmonique, cette vibration doit rester symétrique par rapport à l'axe ternaire et le moment électrique est donc dirigé suivant cet axe. On peut penser que l'apparition de ce maximum est due plutôt à une erreur dans la taille de la lame ou dans l'orientation de celle-ci dans le montage. Cette vue est confirmée par le fait que le maximum à 11,4 μ correspondant lui aussi à un moment parallèle à l'axe, apparaît aussi dans le spectre. On devrait alors trouver un maximum assez important, à 9,26 μ, avec un moment parallèle à l'axe dans une lame taillée parallèlement à l'axe.

Ces faits expérimentaux étant incertains, on ne peut en tirer de conclusion.

Pour les *vibrations* ν_2, ν_3 et ν_4. la théorie (voir tableau VI) ne prévoit pas de modifications dues à l'abaissement de symétrie et les faits expérimentaux sont en accord avec ce résultat.

Conclusion

L'attribution faite par J. Cabannes de la raie de plus haute fréquence du spectre de vibration externe de la calcite à la vibration de cisaillement est confirmée.

L'abaissement de symétrie quand on passe de la calcite à la dolomie est mis en évidence par l'apparition d'une raie de vibration externe.

La polarisation anormale de la raie de la vibration totalement symétrique de l'ion CO_3 dans la calcite et la dolomie reste inexpliquée et demande des mesures ultérieures.

La perturbation de l'ion CO_3 par son entourage cristallin et son abaissement de symétrie se manifeste dans la polarisation des raies

des vibrations ν_3 et ν_4 de l'ion, si l'on admet la règle d'additivité des tenseurs relatifs aux différents ions de la maille.

J'ai montré cependant que cette règle peut n'être pas suffisante dans certains cas et que le déplacement relatif des atmosphères électroniques des différents ions dans la maille doit être pris en considération.

CHAPITRE III

Etude des carbonates et des nitrates orthorhombiques.

1° Aragonite.

Considérations théoriques

1. Symétrie et structure du cristal. — L'aragonite est un cristal orthorhombique. Il possède donc trois axes binaires perpendiculaires entre eux : OX, OY, OZ, qui sont respectivement les axes *a*, *b*, *c* des cristallographes. Les indices de réfraction sont, suivant les trois axes, OX : n_m, OY : n_g, OZ : n_p.

La symétrie et la disposition approchée des atomes dans la maille sont connues par les spectres de rayons X. La figure 4 donne, d'après

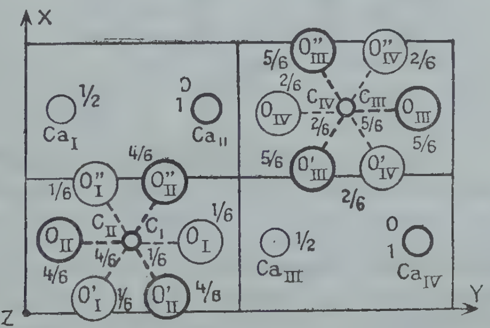


Fig. 4. — Maille de l'aragonite.

Bragg [3], la disposition idéalisée des atomes dans la maille qui contient $4CO_3Ca$ et la dénomination de ces atomes.

Le groupe infini de symétrie est V_h^{16}(P*nma*). Le seul élément de symétrie vrai est un plan perpendiculaire à l'axe OX : σ_X.

Les vingt atomes de la maille se divisent en quatre familles d'après leur nature et leur position relativement aux éléments de symétrie ; les atomes Ca, C et O, situés dans le plan σ_X, composent trois familles

de quatre atomes de symétrie $C_s(m)$; les atomes O′ et O″, qui ne sont sur aucun élément de symétrie, font partie d'une même famille de huit atomes de symétrie C_1 (1).

La figure 5, où le rayon des ions est représenté en vraie grandeur relativement aux distances interioniques, représente la disposition des ions CO_3 et Ca dans trois plans d'ions voisins perpendiculaires à OZ. Ces plans sont distants de $\frac{c}{6}$, c étant l'arête de la maille paral-

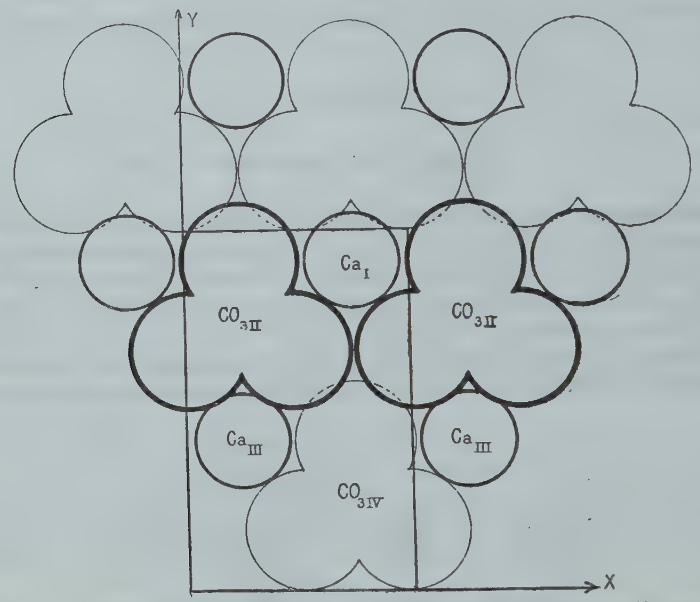


Fig. 5. — Arrangement des ions Ca et CO_3 dans une couche de l'aragonite.

lèle à OZ. Cette couche composée de trois plans forme un arrangement assez compact dans les directions X et Y. Pour épuiser la hauteur de la maille, il faut deux couches semblables, l'une au-dessus de l'autre.

La figure 6 représente l'entourage d'un ion CO_3. On voit que chaque ion CO_3 est entouré de six ions Ca disposés dans deux plans perpendiculaires à OZ. L'un des plans (ions Ca_I et Ca_{III}) est à la distance $\frac{c}{6}$ au-dessous du plan de l'ion et les ions métalliques se logent entre les atomes d'oxygène. L'autre plan (ions Ca_{II} et Ca_{IV}) est plus éloigné ; il se trouve à la distance $\frac{c}{3}$ du plan de l'ion CO_3 et chaque ion métallique surmonte un atome d'oxygène.

La symétrie propre d'un ion complexe CO_3 est $C_s(m)$, cependant, l'aragonite ayant une structure pseudohexagonale, l'entourage immédiat d'un ion CO_3 a une symétrie presque ternaire, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 6.

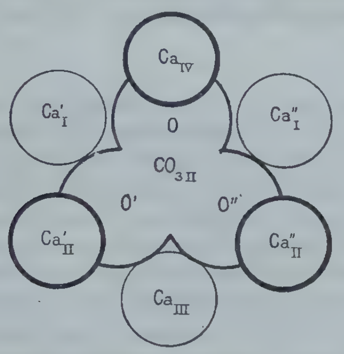


Fig. 6. — Entourage d'un ion CO_3.

J'ai calculé les distances des ions voisins, d'après les données de Bragg [3]. Le tableau XI donne, en Å, les valeurs de la distance entre les ions Ca^{++} et les ions O^{--}, pour différentes couples d'ions (J'ai différencié les ions Ca_I en Ca'_I et Ca''_I ; de même pour les ions Ca_{II}) :

Tableau XI

Ca_{IV} — O	Ca'_{II} — O'	Ca_{III} — O'	Ca'_I — O	Ca'_I — O'	*s*
2,39	2,46	2,50	2,65	2,60	2,38

s est la somme des rayons moyens des ions.

2. **Modèle réduit de Brester** [5]. — C'est un modèle fini comprenant autant d'atomes que la maille du cristal et qui sert à représenter la

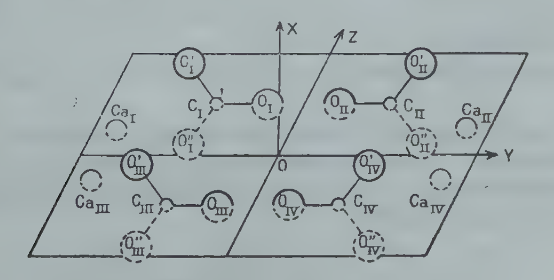


Fig. 7. — Modèle réduit de l'aragonite.

symétrie du cristal et celle de ses vibrations propres. Le modèle réduit de l'aragonite a pour groupe de symétrie $V_h(2/m\ 2/m\ 2/m)$. Il y a un certain arbitraire dans le choix d'un modèle réduit ; j'ai choisi celui de l'aragonite de façon que les ions CO_3 gardent leur individualité et soient nettement séparés les uns des autres ; il est représenté figure 7.

3. Vibrations du cristal. — Le nombre des vibrations propres de l'aragonite est égal à 57. Ces vibrations se classent en huit types de symétrie. Le tableau XII donne les caractères de symétrie des différents types de vibrations relativement à des éléments de symétrie indépendants et au centre de symétrie, les trois translations d'ensemble du cristal en face du type auquel elles appartiennent, les degrés de liberté des différents atomes d'après leur symétrie propre, les règles de sélection pour l'effet Raman et l'infrarouge, enfin le dénombrement des vibrations externes, vibrations des centres de gravité et librations, et des vibrations internes, pour chacun des types.

Tableau XII

Types	σ_X	σ_Y	σ_Z	i		C_s	C_1	Raman (1)	I. R. (1)	Externes		Internes
										c. de g.	Librat.	
A_{1g}	s	s	s	s		YZ	XYZ	ε_{jj}		4	1	4
A_{1u}	a	a	a	a		X	XYZ			2	2	2
B_{1g}	a	a	s	s		X	XYZ	ε_{XY}		2	2	2
B_{1u}	s	s	a	a	T_Z	YZ	XYZ		M_Z	4-1	1	4
B_{2g}	a	s	a	s		X	XYZ	ε_{ZX}		2	2	2
B_{2u}	s	a	s	a	T_Y	YZ	XYZ		M_Y	4-1	1	4
B_{3g}	s	a	a	s		YZ	XYZ	ε_{YZ}		4	1	4
B_{3u}	a	s	s	a	T_X	X	XYZ		M_X	2-1	2	2

(1) Voir note page 13.

A partir du tableau II, et avec les règles de sélection indiquées dans le tableau XII on trouve pour chaque cas d'étude les intensités et les facteurs de dépolarisation des raies de Raman de chaque type, donnés dans le tableau XIII.

Tableau XIII

		Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6
A_{1g} . . .	I	ε^2_{YY}	ε^2_{XX}	ε^2_{YY}	ε^2_{XX}	ε^2_{ZZ}	ε^2_{ZZ}
	ρ	0	0	0	0	0	0
B_{1g} . . .	I	ε^2_{XY}	ε^2_{XY}	ε^2_{XY}	ε^2_{XY}	ε^2_{XY}	ε^2_{XY}
	ρ	0	0	∞	∞	∞	∞
B_{2g} . . .	I	ε^2_{ZX}	ε^2_{ZX}	ε^2_{ZX}	ε^2_{ZX}	ε^2_{ZX}	ε^2_{ZX}
	ρ	∞	∞	∞	0	∞	0
B_{3g} . . .	I	ε^2_{YZ}	ε^2_{YZ}	ε^2_{YZ}	ε^2_{YZ}	ε^2_{YZ}	ε^2_{YZ}
	ρ	∞	∞	0	∞	0	∞

4. Vibrations externes. — *Vibrations des centres de gravité des ions.* — Pour dénombrer les mouvements de cet ensemble, il faut considérer seulement les degrés de liberté des atomes Ca et C (les O étant supposés rigidement liés à eux et l'ion CO_3 conservant son

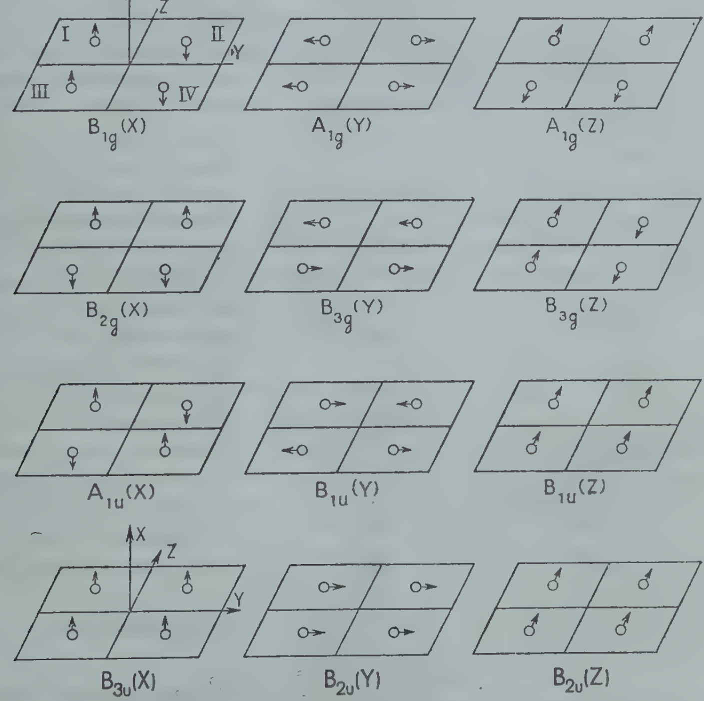
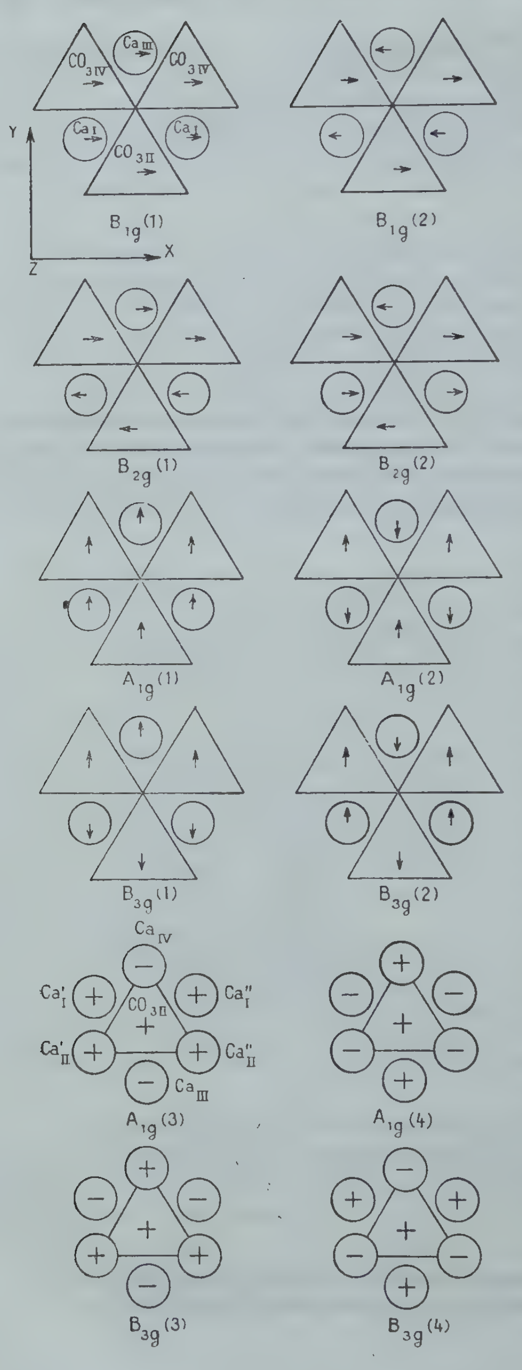


Fig. 8. — Déplacements relatifs des ions d'une même famille dans les différents types de vibrations de l'aragonite.



orientation). C'est parmi ces mouvements que se trouvent les trois translations de l'ensemble du cristal. Les résultats du dénombrement se trouvent dans le tableau XII, dans la colonne : Externes, c. de g.

Ces vibrations propres se séparent en vibrations $a(\sigma_x)$ où les ions ont un seul degré de liberté, X, et en vibrations $s(\sigma_x)$ où les ions peuvent vibrer dans une direction quelconque du plan YOZ. Cependant, étant donnée la grande différence de structure existant dans le cristal entre les directions OY et OZ, nous ferons l'hypothèse que la moitié de ces vibrations se font dans une direction très voisine de OY, l'autre moitié dans une direction très voisine de OZ. La figure 8 représente sur le modèle réduit les déplacements relatifs des ions d'une même famille pour les degrés de liberté X, Y et Z séparément, dans chaque type de vibration.

Fig. 9. — Schéma des vibrations externes de l'aragonite actives en effet Raman.

Nous ferons, de plus, l'hypothèse que, dans toutes les vibrations propres, les vibrations des ions CO_3 et des ions Ca sont couplées, ce qui n'est pas exigé par la symétrie. mais est vraisemblable étant donné l'arrangement compact des ions dans le cristal.

Effet Raman. — Etudions maintenant les vibrations des centres de gravité actives en effet Raman.

Le seul effet produit résulte des variations de polarisabilité induites dans chaque ion par les déplacements des ions voisins. Les raies de Raman correspondant aux vibrations des centres de gravité ne doivent donc pas avoir en général une grande intensité.

On peut trouver des schémas pour les différentes vibrations propres actives en effet Raman, à partir des deux hypothèses faites précédemment.

J'ai représenté sur la figure 9 les vibrations parallèles à OX et à OY par des schémas présentant la disposition des ions de la figure 5, et les vibrations parallèles à OZ par des schémas présentant la disposition des ions de la figure 6.

Pour avoir une idée des grandeurs relatives des fréquences de ces vibrations, j'ai fait la remarque suivante : dans une vibration propre d'un cristal, les forces de rappel les plus intenses proviennent des forces de répulsion qui s'exercent entre ions voisins. La force de répulsion de deux ions prenant naissance dans une vibration est de la forme $f(r_0)dr$, r_0 étant la distance des deux ions dans la position d'équilibre. Or $f(r_0)dr = f(r_0)\overrightarrow{dl}\cos\alpha$, $\overrightarrow{dl}$ étant le déplacement relatif d'un ion par rapport à l'autre et α l'angle de $\overrightarrow{dl}$ avec la droite joignant le centre des ions. Cette force de répulsion est donc nulle si le déplacement relatif des ions est perpendiculaire à la droite joignant les centres des ions, elle est maximum si ce déplacement se fait suivant la droite joignant les centres des ions. En examinant, dans une vibration, l'orientation du déplacement relatif des ions voisins par rapport à la droite joignant les centres de ces ions, on peut se faire une idée de l'ordre de grandeur des forces de rappel de la vibration, donc de la fréquence de cette vibration.

En considérant les vibrations parallèles à OX et à OY on peut prévoir que c'est pour les vibrations B_{1g} (1) et A_{1g} (1) que les fréquences seront les plus faibles, et pour les vibrations B_{1g} (2) et A_{1g} (2) qu'elles seront les plus élevées (puisqu'il y a opposition de tous les ions Ca aux ions CO_3 d'une même couche). Les autres vibrations, B_{2g} (1) et (2) et B_{3g} (1) et (2), doivent développer des forces de rappel intermédiaires. Dans les vibrations parallèles à OZ, c'est le mouvement des ions Ca_{II} et Ca_{IV} relativement à l'ion CO_{3II} qui développera les plus grandes forces de rappel ; parmi ces vibrations c'est la vibration B_{3g} (3) (où les ions Ca surmontant un ion CO_3 se déplacent en phase avec lui) qui aura la plus faible fréquence, et la vibration B_{3g} (4) la fré-

quence la plus élevée. Les deux vibrations A_{1g} (3) et A_{1g} (4) auront des fréquences intermédiaires.

On peut résumer les considérations qui précèdent par le schéma suivant :

	→ fréquence croissante →
Vibrations //OX et OY . .	(B_{1g}, A_{1g}) $(2B_{2g}, 2B_{3g})$ $(A_{1g}B_{1g})$
Vibrations //OZ	B_{3g}, $2A_{1g}$, B_{3g} .

Infrarouge. — En appliquant les deux hypothèses ci-dessus, on trouve que les mouvements permis en infrarouge comprennent :

— trois translations T_X (type B_{3u}), T_Y (type B_{2u}), T_Z (type B_{1u}) ;

— trois vibrations que j'appellerai antitranslations et que je désignerai par V_X (type B_{3u}), V_Y (type B_{2u}), V_Z (type B_{1u}) où tous les ions négatifs vibrent parallèlement et en opposition de phase avec tous les ions positifs (voir fig. 10, *a*, *b*, *c*) ;

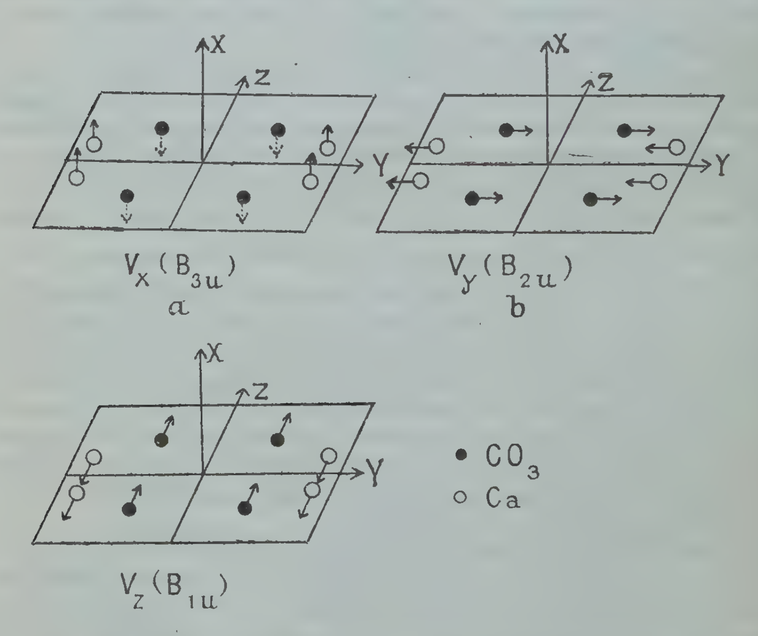


Fig. 10. — Représentation des vibrations d'antitranslation sur le modèle réduit.

— deux vibrations de type B_{2u} (moment permis M_Y) où les déplacements des ions sont voisins de la direction OZ ;

— et deux vibrations de type B_{1u} (moment permis M_Z) où les déplacements des ions sont voisins de la direction OY.

Parmi les vibrations, seules les vibrations V_X, V_Y, V_Z produiront une forte absorption infrarouge ; tous les ions vibrant, dans ces vibrations, à l'encontre de leurs voisins immédiats (de signes différents), la fréquence doit en être assez élevée.

Librations des ions complexes CO_3. — Chaque ion CO_3 possède un plan de symétrie σ_X ; les librations de cet ion se classent relativement à cet élément de symétrie en $s(\sigma_X)$ et $a(\sigma_X)$.

Une libration $s(\sigma_X)$ se fait autour de l'axe OX qui est un axe principal d'inertie de l'ion. Nous la désignerons par P^X. Par couplage avec les librations des autres ions CO_3 de la maille, elle donne naissance à quatre vibrations propres d'ensemble de la maille de types A_{1g}, B_{1u}, B_{2u}, B_{3g}.

Une libration $a(\sigma_X)$ d'un ion CO_3 peut se faire autour d'un axe quelconque du plan YOZ. Il existe deux degrés de liberté pour les librations $a(\sigma_X)$ et par couplage avec les autres ions on obtient deux vibrations de chacun des types suivants : A_{1u}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3u}. Nous supposerons, comme le font Kastler et Rousset [19], que quel que soit le mode de couplage, les librations se font autour des axes principaux d'inertie des ions qui sont les axes OY et OZ, et nous désignerons ces librations par P^Y et P^Z. Dans le cas des cristaux ioniques les forces de liaisons entre ions sont plus grandes que dans celui des cristaux moléculaires, étudiés par Kastler et Rousset ; cependant cette hypothèse peut se justifier par le fait que les moments d'inertie correspondant aux axes OY et OZ sont très différents l'un de l'autre.

La symétrie ternaire de l'ion CO_3 libre, et celle quasiternaire de son entourage dans le cristal (symétrie du champ de force extérieur à l'ion) conduisent à penser que, si les forces de couplage entre les différents ions sont faibles, les vibrations provenant des librations P^X et P^Y auront des fréquences voisines, et différentes de celles des vibrations provenant des librations P^Z.

Effet Raman. — On peut calculer l'intensité des raies de Raman provenant des librations des ions CO_3 par la méthode employée par A. Kastler et A. Rousset. Dans le cas de l'aragonite, les axes principaux d'inertie et les axes de l'ellipsoïde de polarisabilité de chaque ion CO_3 ont les directions OX, OY, OZ des axes de symétrie du cristal. On calcule les tenseurs relatifs aux différentes librations d'un ion à partir des polarisabilités principales g_X, g_Y, g_Z de l'ion CO_3 et des amplitudes θ_X, θ_Y, θ_Z des librations ; on a $g_X \neq g_Y$. On en déduit les tenseurs relatifs à l'ensemble de la maille pour les différents modes de couplage. Les résultats sont les suivants :

Sur les six vibrations provenant de librations des ions CO_3 et qui sont permises en effet Raman (voir fig. 11 le schéma de ces vibrations) :

— deux produiront des raies fortes, d'intensité voisine, de types B_{2g} (P^Y, intensité proportionnelle à $\varepsilon_{ZX}^2 = (g_Z - g_X)^2\theta_Y^2$) et B_{3g} (P^X, intensité proportionnelle à $\varepsilon_{YZ}^2 = (g_Y - g_Z)^2\theta_X^2$) ;

— une produira une raie très faible de type B_{1g} (P^z, intensité proportionnelle à $\varepsilon^2_{XY} = (g_X - g_Y)^2\theta^2_Z$) (ces trois vibrations sont soulignées deux fois sur la figure 11);

— trois ne donneront pas de diffusion de Raman.

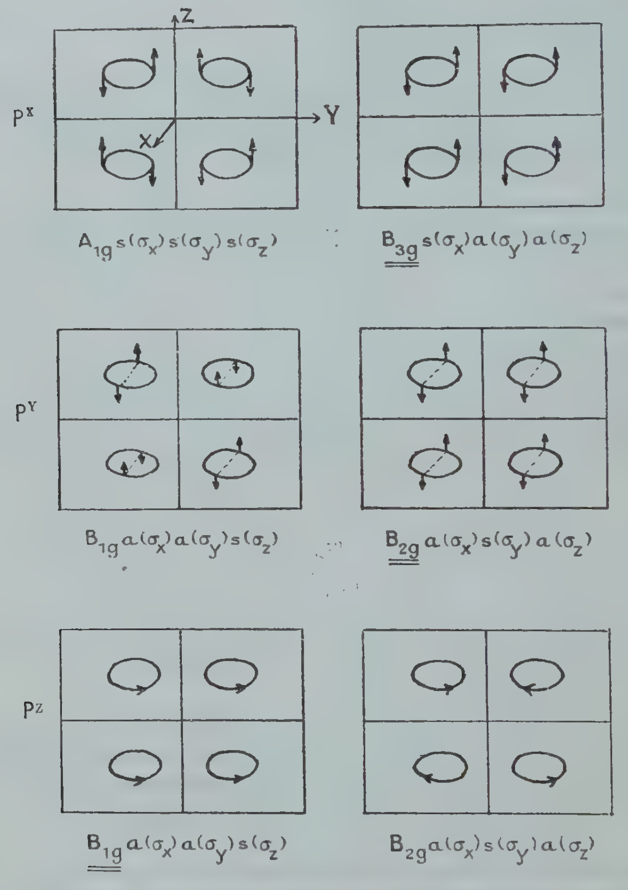


Fig. 11. — Schéma des librations des ions CO_3 permises en effet Raman sur le modèle réduit de l'aragonite.

Infrarouge. — Une libration d'un ion tel que CO_3, qui ne possède pas de moment permanent, ne peut pas produire de moment électrique sinusoïdal, si cette libration ne s'accompagne pas de déplacement des centres de gravité des ions. Mais lorsque les ions CO_3 sont situés dans des cristaux, leurs librations peuvent s'accompagner de

déplacements des centres de gravité ; ceci se produit très probablement dans la calcite où les bandes d'absorption infrarouge résultant des librations ont une intensité qui est loin d'être négligeable. Il n'est donc pas impossible que dans l'aragonite aussi, certaines de ces vibrations produisent une bande d'absorption infrarouge. Le dénombrement se trouve dans la colonne : Externes librations du tableau XII.

5. Vibrations internes. — *Vibrations d'un ion.* — Dans l'aragonite les ions CO_3 ont pour groupe de symétrie $C_s(m)$. La symétrie d'un ion libre est celle d'un triangle équilatéral, dont le groupe est $D_{3h}(\bar{6}.\ 2.m)$; par perte de l'axe ternaire elle devient celle du triangle isocèle, dont le groupe est $C_{2v}(2,m)$; par perte du plan de symétrie qui est le plan de l'ion (et corrélativement de l'axe binaire) l'ion n'a plus qu'un plan de symétrie σ_X, son groupe est C_s.

C_s est un sous-groupe de C_{2v}, qui est un sous-groupe de D_{3h}. L'évolution des types de symétrie des vibrations, dans le passage du groupe D_{3h} au groupe C_{2v} et au groupe C_s, et l'évolution des règles de sélection correspondantes avec l'indication des termes du premier ordre sont données dans le tableau XIV.

Le coefficient λ est relatif à l'abaissement de symétrie $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ (perte de l'axe ternaire). Le coefficient λ' est relatif à l'abaissement de symétrie $C_{2v} \rightarrow C_s$ (perte du plan de symétrie de l'ion).

Le tenseur $[T]_A$ est le tenseur (I, 1) page 14. Nous l'écrirons ici :

$$[T]_A = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}.$$

Les deux tenseurs $[T]_{E'}^{(s)}$ et $[T]_{E'}^{(a)}$ sont des cas particuliers des tenseurs $[T]_{E'}^{(1)}$ et $[T]_{E'}^{(2)}$ (voir (I,3) page 14), celui où les coordonnées normales q_1 et q_2 sont l'une $s(\sigma_X)$, l'autre $a(\sigma_X)$. Nous les écrirons :

$$[T]_{E'}^{(s)} = \begin{vmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad [T]_{E'}^{(a)} = \begin{vmatrix} 0 & -\varepsilon & 0 \\ -\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

De même, les tenseurs $[T]_{E''}^{(s)}$ et $[T]_{E''}^{(a)}$ sont :

$$[T]_{E''}^{(s)} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_4 \\ 0 & \varepsilon_4 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad [T]_{E''}^{(a)} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\varepsilon_4 \\ 0 & 0 & 0 \\ -\varepsilon_4 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

On voit dans le tableau XIV que la vibration ν_1 donne une vibration de type A′ dans le groupe C_s, c'est-à-dire $s(\sigma_X)$; il en est de même pour la vibration ν_2 ; chacune des vibrations dégénérées ν_3 et ν_4 se décompose en deux vibrations simples l'une de type A′ ou $s(\sigma_X)$, l'autre de type A″ ou $a(\sigma_X)$.

TABLEAU XIV

Vibration	C_3^Z	C_2^Y	σ_Z	σ_X	D_{3h} Type	D_{3h} Raman	D_{3h} I. R.	C_{2v} Type	C_{2v} Raman	C_{2v} I. R.	C_s Type	C_s Raman	C_s I. R.
ν_1	s	s	s	s	A_1'	$[T]_A$	0	A_1	$[T]_A + \lambda[T]_{E'}^{(s)}$	λM_Y	A'	$[T]_A + \lambda[T]_{E'}^{(s)} + \lambda'[T]_{E''}^{(s)}$	$\lambda M_Y + \lambda' M_Z$
	s	s	a	a	A_1''	0	0	A_2			A''		
	s	a	s	a	A_2'	0	0	B_1			A''		
ν_2	s	a	a	s	A_2''	0	M_Z	B_2	$\lambda[T]_{E''}^{(s)}$	M_Z	A'	$\lambda[T]_{E''}^{(s)} + \lambda'([T]_A + [T]_{E'}^{(s)})$	$M_Z + \lambda' M_Y$
ν_3 et ν_4	d_c	s	s	s	E'	$[T]_{E'}^{(s)}$	M_Y	A_1	$[T]_{E'}^{(s)} + \lambda[T]_A$	M_Y	A'	$[T]_{E'}^{(s)} + \lambda[T]_A + \lambda'[T]_{E''}^{(s)}$	$M_Y + \lambda' M_Z$
		a		a		$[T]_{E'}^{(a)}$	M_X	B_1	$[T]_{E'}^{(a)}$	M_X	A''	$[T]_{E'}^{(a)} + \lambda'[T]_{E''}^{(a)}$	M_X
	d_c	s	a	a	E''	$[T]_{E''}^{(a)}$	0	A_2			A''		
		a		s		$[T]_{E''}^{(s)}$	0	B_2			A'		

Vibrations de l'ensemble de la maille. — Chacune des six vibrations simples d'un ion CO_3 donne par couplage avec la même vibration des autres ions de la maille, quatre vibrations d'ensemble.

Les vibrations $s(\sigma_X)$ de l'ion CO_3 donnent quatre vibrations d'ensemble de la maille appartenant aux quatre types suivants : A_{1g}, B_{3g}, B_{1u}, B_{2u}. Ces quatre vibrations d'ensemble sont représentées pour la vibration ν_1 de l'ion sur la figure 12.

Les vibrations $a(\sigma_X)$ de l'ion donnent aussi quatre vibrations d'ensemble de types : B_{1g}, B_{2g}, A_{1u}, B_{3u}.

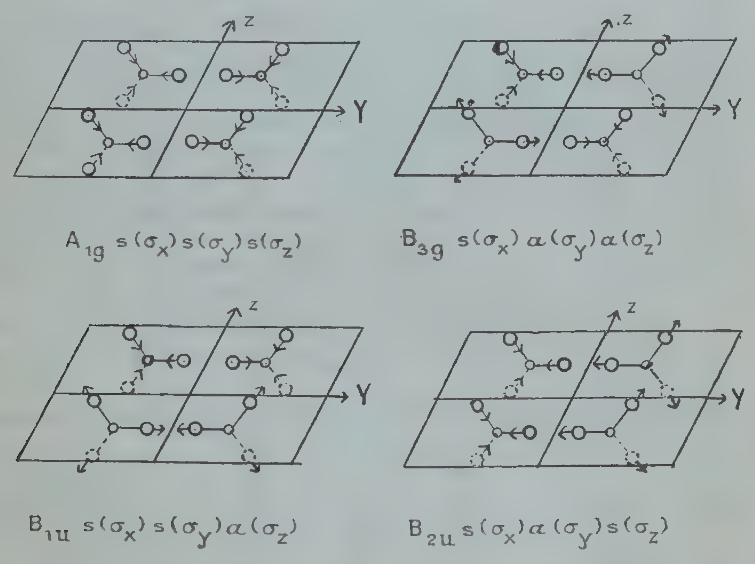


Fig. 12. — Couplage de la vibration totalement symétrique de l'ion CO_3 dans la maille.

On calcule facilement, en tenant compte des différents couplages, les tenseurs et les moments relatifs aux différentes vibrations de l'ensemble de la maille en fonction des tenseurs et des moments relatifs aux vibrations internes de l'ion CO_3 de symétrie C_s, donnés dans le tableau XIV.

Tous les résultats sont donnés dans le tableau XV, qui contient les coefficients des tenseurs et les moments infrarouges permis dans les vibrations de la maille d'aragonite. Faute de connaître les valeurs relatives des différents termes apparaissant au premier ordre lorsque la symétrie est diminuée, nous désignerons tous ces termes par λ (ou λ') bien que leurs valeurs numériques n'aient pas de raison d'être égales. $\lambda = 0$, $\lambda' = 0$ représente l'approximation d'ordre zéro :

TABLEAU XV

Résultats théoriques				Résultats expérimentaux						
Ion libre	Ion dans la maille	Maille		Aragonite		Cérusite		Nitre		Ensembles
		Type	Règles de sélection	Raman	I. R.	Raman	I. R.	Raman	I. R.	
ν_3	$a(\sigma_X)$	B_{1g}	$\varepsilon_{XY} = -\varepsilon$	703		—		713		E_3
		B_{2g}	$\varepsilon_{ZX} = \lambda'$	—		683		—		
		A_{1u}	Interdit							
		B_{3u}	$M_X = M_\perp$		706					
	$s(\sigma_X)$	A_{1g}	$\varepsilon_{XX} = \varepsilon + \lambda$, $\varepsilon_{YY} = \varepsilon + \lambda$, $\varepsilon_{ZZ} = \lambda$	707		—		713		
		B_{3g}	$\varepsilon_{YZ} = \lambda'$	—		—		—		
		B_{1u}	$M_Z = \lambda'$		712					
		B_{2u}	$M_Y = M_\perp$		712					
ν_2	$s(\sigma_X)$	A_{1g}	$\varepsilon_{XX} = \lambda'$, $\varepsilon_{YY} = \lambda'$, $\varepsilon_{ZZ} = \lambda'$	—		838		—		E_2
		B_{3g}	$\varepsilon_{YZ} = \lambda$	—		—		—		
		B_{1u}	$M_Z = M_\parallel$		866		833			
		B_{2u}	$M_Y = \lambda'$		848		—			
ν_1	$s(\sigma_X)$	A_{1g}	$\varepsilon_{XX} = a + \lambda$, $\varepsilon_{YY} = a + \lambda$, $\varepsilon_{ZZ} = c$	1 087		1 054		1 048		E_1
		B_{3g}	$\varepsilon_{YZ} = \lambda'$	—		—		—		
		B_{1u}	$M_Z = \lambda'$		—		—			
		B_{2u}	$M_Y = \lambda'$		—		—			
ν_4	$a(\sigma_\lambda)$	B_{1g}	$\varepsilon_{XY} = -\varepsilon$	—		1 363		1 340		E_4
		B_{2g}	$\varepsilon_{ZX} = \lambda'$	1 464		1 377		—		
		A_{1u}	Interdit							
		B_{3u}	$M_X = M_\perp$		1 493-1 573		1 374		1 404	
	$s(\sigma_X)$	A_{1g}	$\varepsilon_{XX} = \varepsilon + \lambda$, $\varepsilon_{YY} = \varepsilon + \lambda$, $\varepsilon_{ZZ} = \lambda$	1 466		—		1 354		
		B_{3g}	$\varepsilon_{YZ} = \lambda'$	—		1 478		—		
		B_{1u}	$M_Z = \lambda'$		—		—		1 379	
		B_{2u}	$M_Y = M_\perp$		1 504		1 420		1 387	

symétrie D_{3h} de l'ion CO_3 ; $\lambda \neq 0$, $\lambda' = 0$ représente pour l'ion CO_3 la symétrie d'un triangle isocèle : C_{2v} ; $\lambda \neq 0$, $\lambda' \neq 0$ enfin se produit dans le cas où l'abaissement de symétrie de l'ion CO_3 au groupe C_s est manifeste.

Le tableau XV contient de plus les fréquences expérimentales des vibrations propres internes de l'aragonite, de la cérusite et du nitre.

Résultats expérimentaux

6. Effet Raman. — J'ai dû tailler plusieurs cristaux d'aragonite pour pouvoir obtenir tout le spectre. Les premiers cristaux taillés, originaires de Bohême, étaient légèrement jaunâtres et présentaient une fluorescence qui donnait un fond continu intense. Signalons que cette fluorescence est polarisée et que sa polarisation change avec l'orientation du cristal. Le dernier cristal, venant de Salzbourg (Autriche), parfaitement incolore et dépourvu de fluorescence, m'a permis d'étudier toutes les raies du spectre.

Le tableau XVI donne les fréquences, les intensités et les polarisations des raies du spectre dans les six cas d'observation.

Tableau XVI

Fréquences en cm^{-1}	Intensités relatives	Polarisation						Types	Ensembles
		Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6		
113	...	—	—	—	—	∞	—	B_{1g} ou B_{2g}	
146,0	2	0	0	0	0	—	—	A_{1g}	
154,7	10	∞	∞	∞	0	∞	0	B_{2g}	
183	1	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}	
193	0,5	0	0	∞	∞	∞	∞	B_{1g}	
208,5	4	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}	
216,6	1	0	0	—	0	—	—	A_{1g}	
222	...	—	—	—	—	∞	∞	B_{1g}	
250	0,6	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}	
263	0,6	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}	
276	0,5	0	0	∞	∞	∞	∞	B_{1g}	
287	...	0	0	—	0	—	—	A_{1g}	
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
702,9	1	0	0	∞	∞	∞	∞	B_{1g}	E_3
707,0	1			0	0	—	—	A_{1g}	
1 087,1	15 ; (4)	0	0	∾ 0,3	∾ 0,3	∾ 0,3	∾ 0,3	A_{1g}	E_1
1 464,2	0,3	∞	—	∞	0	∞	0	B_{2g}	E_4
1 466,1	0,4	0	—	0	0	—	0	A_{1g}	

Les raies 146 ; 193 ; 216,6 ; 223 ; 276 ; 287 cm^{-1} n'avaient encore été signalées par aucun auteur.

Les raies 702,9 et 707,0 cm^{-1} d'une part, 1 464,2 cm^{-1} et 1 466,1 cm^{-1} d'autre part sont dédoublées, grâce à l'analyse de la lumière polarisée, pour la première fois. Les résultats les plus complets avaient été donnés par Rasetti (29) qui trouve une raie à 852,4 cm^{-1}.

On voit sur le tableau que, d'après sa polarisation, chaque raie appartient à un type bien déterminé. Deux cas peuvent suffire, en principe, à classer une raie. Les quatre autres cas, quand ils ont pu être observés, concordent toujours avec les précédents.

Les intensités sont mesurées relativement à celle de la raie 154,7 cm^{-1} prise arbitrairement égale à 10. Toutes les raies sont d'intensité constante dans les différents cas sauf celles de type A_{1g}. Pour ces dernières, l'intensité marquée dans le tableau XVI est l'intensité maximum.

7. Infrarouge. — Liebisch et Rubens [20] ont mesuré, en lumière polarisée, le pouvoir réflecteur de l'aragonite pour les basses fréquences. Les spectres d'absorption et de réflexion infrarouge de haute fréquence de l'aragonite ont été obtenus avec une très grande précision en lumière polarisée par Nyswander [27].

Les maxima de réflexion ont été réunis dans le tableau XVII.

Tableau XVII

Direction du moment	Fréquences en cm^{-1}								Types
OX	1 573		1 493		706	274	(200)	(100)	B_{3u}
OY		1 504			712	294	(200)	114	B_{2u}
OZ		—		866	712	274	(200)	118	B_{1u}

Interprétation des résultats expérimentaux

8. Vibrations externes. — Les résultats relatifs aux raies de basse fréquence sont très difficiles à interpréter, étant donné le nombre élevé des vibrations de chaque type qui sont permises. On ne doit s'attendre à aucune égalité de fréquence entre les raies de Raman et les bandes infrarouges, car elles proviennent de vibrations différentes.

Effet Raman. — Le nombre des raies repérées est 12, dont 3 très faibles. Comme il n'y a que six vibrations d'ensemble provenant de

pivotements et permises en effet Raman, on doit en conclure que les vibrations des centres de gravité des ions peuvent produire dans l'aragonite des raies de Raman d'intensité non négligeable.

Le nombre de raies trouvées dans chacun des types de symétrie est en général (sauf, peut-être, pour une raie très faible du type B_{1g}) inférieur au nombre prévu, même en admettant les hypothèses restrictives faites sur les pivotements (cf. p. 35). Ces hypothèses ne se trouvent donc pas infirmées.

Les deux raies les plus fortes du spectre sont l'une de type B_{2g}, l'autre de type B_{3g}. On peut les attribuer aux deux vibrations de l'ensemble de la maille où tous les ions CO_3 exécutent des librations en phase autour des axes OY et OX contenus dans leur plan. Cependant, étant donnée la symétrie quasiternaire de l'ion CO_3 et de son entourage dans le cristal, il est étonnant de voir que ces deux raies ont des fréquences et des intensités assez différentes : B_{2g}, 155 cm^{-1}, int. : 10 ; B_{3g}, 208 cm^{-1}, int. : 4. J'ai cherché une explication de ce fait en étudiant l'entourage d'un ion CO_3. Les intensités relatives calculées des raies de librations de types B_{2g} et B_{3g} sont $(g_Z - g_X)^2\theta_Y^2$ et $(g_Y - g_Z)^2\theta_X^2$, θ_Y et θ_X étant les amplitudes des librations P^Y et P^X. Si nous supposons $g_X = g_Y$ (réfractivités de l'ion CO_3 suivant les axes OX et OY égales), l'intensité est simplement proportionnelle au carré de l'amplitude de la libration. On peut se servir de la loi d'équipartition de l'énergie pour trouver une relation simple entre l'amplitude et la fréquence. Appelons I l'intensité lumineuse diffusée dans une libration, ν la fréquence de cette libration, K le moment d'inertie de l'ion, C le couple de rappel de la libration. La lettre X ou Y en indice indique si ces grandeurs se rapportent à la libration P^X ou P^Y.

Nous avons :

$$\frac{I_X}{I_Y} = \frac{\theta_X^2}{\theta_Y^2} ;$$

mais si nous appliquons à ces librations le principe d'équipartition de l'énergie, l'énergie d'une libration étant $\frac{1}{2}C\theta^2$, nous trouvons :

$$\frac{\theta_X^2}{\theta_Y^2} = \frac{C_Y}{C_X} .$$

Or la fréquence d'une libration est liée au couple de rappel par la relation :

$$\nu = 2\pi\sqrt{\frac{C}{K}}$$

et comme :

$$K_X = K_Y, \quad \frac{C_Y}{C_X} = \frac{\nu_Y^2}{\nu_X^2} .$$

Nous obtenons une relation entre le rapport des intensités et le rapport des fréquences des librations :

$$\frac{I_X}{I_Y} = \frac{\nu_Y^2}{\nu_X^2}.$$

L'expérience donne pour le premier membre la valeur 0,4 et pour le second la valeur 0,55. L'accord, sans être excellent, n'est pas trop mauvais. On explique ainsi le fait que la libration de plus haute fréquence soit d'intensité plus faible. Il reste à expliquer pourquoi la libration autour de l'axe OX est de fréquence plus élevée que celle qui se produit autour de l'axe OY. Si l'on calcule, en fonction des distances interioniques, les forces de rappel des pivotements d'un ion CO_3 dues aux six ions Ca voisins, on trouve pour le rapport $\frac{C_Y}{C_X} = \frac{\nu_Y^2}{\nu_X^2}$ la valeur 0,85, ce qui explique partiellement cette différence expérimentale.

Puisqu'on trouve dans le spectre deux fortes raies de libration, on peut admettre que les hypothèses faites sur les librations sont correctes dans le cristal d'aragonite. Toutes les autres raies du spectre, sauf peut-être une raie faible de type B_{1g} relative à la libration P^z sont donc dues aux vibrations des centres de gravité des ions. Dans le spectre se trouvent deux raies de basses fréquences de types A_{1g}, et B_{1g} ou B_{2g} (ce sont les deux raies de plus basse fréquence du spectre), et deux raies de haute fréquence de types A_{1g} et B_{1g} (ce sont les deux raies de fréquence les plus élevées du spectre). Nous pouvons les attribuer respectivement aux vibrations A_{1g} (1), 146 cm^{-1} ; B_{1g} (1), 113 cm^{-1} ; A_{1g} (2), 287 cm^{-1} et B_{1g} (2), 276 cm^{-1} (voir fig. 9). La raie correspondant à la vibration B_{3g} (4) de fréquence élevée est probablement une des raies 250 ou 263 cm^{-1} ; la raie correspondant à la vibration B_{3g} (1) est peut-être la raie 183 cm^{-1}.

Les attributions ne peuvent aller plus loin. En effet il manque des raies dans le spectre (1 de type A_{1g}, 2 de type B_{2g}, 1 de type B_{3g}) et l'on ne peut savoir *a priori* lesquelles manquent.

Infrarouge. — Les trois plus fortes bandes du spectre sont de fréquence élevée (274-294-274 cm^{-1}) et d'intensité voisine ; on doit les attribuer aux vibrations V_X, V_Y, V_Z où tous les ions CO_3 de la maille vibrent en opposition de phase avec tous les ions Ca. Les fréquences de ces vibrations sont voisines des fréquences les plus élevées apparaissant en effet Raman, où les ions CO_3 vibrent en opposition avec les ions Ca proches dans la direction de la vibration. On voit que les fréquences des vibrations V_X, V_Y, V_Z qui se font suivant les directions OX, OY, OZ sont très voisines les unes des autres. Les forces qui entrent en jeu dans ces vibrations sont les dérivées des forces qui

assurent la cohésion du cristal; elles sont de même grandeur dans toutes les directions, ce qui est naturel pour un cristal ionique.

On trouve d'autres bandes de fréquence et d'intensité plus faibles pour lesquelles je n'ai pas d'attribution à proposer.

9. Vibrations internes (Pour la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux se reporter au tableau XV).

Ensemble E_1 : Effet Raman. — Sur les deux raies prévues, l'une, de type A_{1g}, forte, l'autre, de type B_{3g}, nulle à l'approximation d'ordre zéro, une seule apparaît. C'est une raie très forte, de type A_{1g}, ayant les mêmes caractères que la raie correspondante dans la calcite ou la dolomie. La polarisation de cette raie est $\rho = 0{,}02$ ou $\rho = 0$ aux erreurs d'expérience près dans les deux premiers cas et $\rho \backsim 0{,}3$ dans les quatre derniers cas. On retrouve donc les mêmes anomalies que dans les spectres de calcite et de dolomie. Les variations d'intensité de cette raie dans les différents cas montrent que $\varepsilon_{XX} \# \varepsilon_{YY} \# 2\varepsilon_{ZZ}$. La dissymétrie imposée à l'ion ne se manifeste donc pas.

Infrarouge. — Les deux bandes faibles théoriquement possibles de types B_{1u} et B_{2u} n'apparaissent pas.

On peut conclure que la vibration totalement symétrique de l'ion CO_3 est très peu perturbée par l'entourage cristallin.

Ensemble E_2 : Effet Raman. — Les deux raies permises par la symétrie de l'ion dans le cristal, mais d'intensité nulle à l'approximation d'ordre zéro, n'apparaissent dans aucun de mes spectres (Rasetti cependant en indique une à 852 cm^{-1}).

Infrarouge. — On trouve, dans cette région, un maximum très fort (pouvoir réflecteur supérieur à 99 o/o), à 866 cm^{-1}, de moment M_Z, correspondant à l'approximation d'ordre zéro, et un autre maximum, faible, mais assez net sur les courbes, non signalé par l'auteur, de moment M_Y, situé vers 848 cm^{-1}, manifestant la dissymétrie pyramidale de l'ion.

Ensemble E_3 : Effet Raman. — On observe deux raies, l'une de type A_{1g}, l'autre de type B_{1g}, distantes de 4 cm^{-1}. La raie de type A_{1g} provient du couplage dans la maille de la vibration $s(\sigma_X)$ de l'ion ; la raie de type B_{1g}, du couplage de la vibration $a(\sigma_X)$ de l'ion. On voit ainsi apparaître la cessation de dégénérescence résultant, pour l'ion, de la perte de son axe ternaire. La séparation de fréquence n'a pu être mise en évidence que dans les cas 3 et 4 où l'une des raies est polarisée à l'infini, l'autre raie polarisée à zéro.

L'étude des intensités relatives montre que, pour l'ensemble de ces deux raies :

$$|\varepsilon_{XX}| \# |\varepsilon_{YY}| \gg |\varepsilon_{ZZ}| \quad \text{et} \quad |\varepsilon_{XY}| \# |\varepsilon_{XX}|,$$

ce qui correspond, pour les intensités, à l'approximation d'ordre zéro.

Les deux raies de type B_{3g} et B_{2g}, permises par la perturbation pyramidale de la symétrie, n'apparaissent pas.

La perturbation apportée à l'ion n'est donc mise en évidence que par la séparation des fréquences des raies A_{1g} et B_{1g}, qui montre la perte de l'axe ternaire de l'ion.

Infrarouge. — Nyswander a observé trois raies d'absorption, de types B_{1u}, B_{2u} et B_{3u}. Les deux raies de types B_{1u} et B_{2u}, provenant de couplages différents dans la maille d'une même vibration interne $s(\sigma_X)$ de l'ion, ont même fréquence 712 cm^{-1}, la raie provenant de la vibration $a(\sigma_X)$ de l'ion a une fréquence légèrement plus basse 706 cm^{-1}. Les deux raies actives à l'approximation d'ordre zéro, $B_{2u}(M_Y)$ et $B_{3u}(M_X)$, sont nettement plus fortes que la raie de type $B_{1u}(M_Z)$ qui manifeste la dissymétrie pyramidale de l'ion.

Ensemble E_4 : Effet Raman. — On trouve deux raies, l'une de type A_{1g}, l'autre de type B_{2g}. Elles ont une différence de fréquence de 2 cm^{-1}. Comme la raie de type A_{1g} provient d'une vibration $s(\sigma_X)$ de l'ion, et la raie de type B_{2g} d'une vibration $a(\sigma_X)$ de l'ion, on met en évidence la cessation de dégénérescence résultant de la perte de l'axe ternaire. Comme pour les vibrations de déformation c'est la vibration $s(\sigma_X)$ qui a la fréquence la plus élevée.

La vibration $s(\sigma_X)$ donne naissance à une raie de type A_{1g} pour laquelle $\varepsilon_{YY} \gg \varepsilon_{ZZ}$. La raie de type B_{3g} n'apparaît pas. Pour la vibration $a(\sigma_X)$ au contraire la raie devant apparaître à l'approximation d'ordre zéro (type B_{1g}) est absente et la raie de type B_{2g}, relativement forte, met en évidence la dissymétrie pyramidale de l'ion. Cette perturbation est analogue à celle qui apparaît dans la polarisation de la vibration doublement dégénérée de valence de la dolomie.

Infrarouge. — Les bandes correspondant à l'approximation d'ordre zéro sont très fortes ; celle de type B_{1u}, pouvant provenir de la perturbation de l'ion n'apparaît pas. La bande de type B_{3u} provenant de la vibration $a(\sigma_X)$ présente deux maxima, ce qui reste inexpliqué.

2° Cérusite.

Etude théorique

1. Différence entre les structures de l'aragonite et de la cérusite. — *Généralités.* — La structure de la cérusite est identique au point de vue de la symétrie à celle de l'aragonite. Les prévisions théoriques obtenues par des considérations de symétrie sont donc les mêmes pour les deux cristaux. Cependant les résultats expérimentaux sont très différents, tant pour les vibrations internes que pour les vibrations externes. J'ai donc cherché à voir si les différences existant entre ces cristaux pouvaient expliquer les différences observées dans les spectres.

Les ions négatifs étant les mêmes, les différences proviennent du

remplacement de l'ion Ca^{++} par l'ion Pb^{++}. Le tableau XVIII donne les valeurs de quelques grandeurs relatives à ces ions.

TABLEAU XVIII

	Ca	Pb
Masse atomique	40,1	207,2
Rayon ionique	1,06 Å	1,32 Å
Réfractivité ionique	1,99 cm³	9,93 cm³

Les positions relatives des ions [1], leurs distances, sont modifiées ; en particulier, deux ions CO_3 de la maille, qui, dans l'aragonite, sont centrés très approximativement sur un même axe hélicoïdal parallèle à la direction OZ, ont, dans la cérusite, leur centre situé de part et d'autre de l'axe correspondant (à 0,12 Å de celui-ci), ce qui détruit (de façon plus nette encore que dans l'aragonite) la symétrie ternaire de chaque ion CO_3.

Structure quasi lamellaire de la cérusite. — L'ion Pb a une très forte polarisabilité. Elle est 5 fois plus grande que celle de l'ion Ca et à peu près égale à celle de l'ion CO_3, ion complexe comprenant 3 ions O^{--} assez fortement polarisables. La grande polarisabilité de l'ion Pb (proportionnelle à sa réfractivité) rend compte de la valeur élevée de l'indice de réfraction de la cérusite. D'autre part, d'après Hund [18], quand, dans un cristal, se trouve un ion simple à forte polarisabilité, le type du réseau tend à s'éloigner du type réseau de coordination pour se rapprocher du type réseau moléculaire ou réseau lamellaire.

Afin de mettre nettement en évidence les différences existant entre l'aragonite et la cérusite, j'ai comparé les distances interioniques de l'aragonite à celles de la cérusite, calculées à partir des coordonnées des atomes [12].

Considérons d'abord les plans réticulaires successifs d'ions CO_3^{--} et X^{++} ($X = Ca$ *ou* Pb) perpendiculaires à l'axe OZ. Nous trouvons successivement un plan d'ions CO_3, un plan d'ions X, un plan d'ions CO_3, puis de nouveau un plan d'ions CO_3, un plan d'ions X, un plan d'ions CO_3, épuisant ainsi la hauteur de la maille (voir la figure 13 qui représente les traces des différents plans d'ions sur un plan contenant OZ ; sur cette figure les distances sont relatives à la cérusite). Les

(1) Les notations pour la désignation des ions sont les mêmes pour la cérusite que pour l'aragonite, voir fig. 4.

plans d'ions X, deux fois moins nombreux, comportent évidemment deux fois plus d'ions. Considérons comme nous l'avons fait pour l'ara-

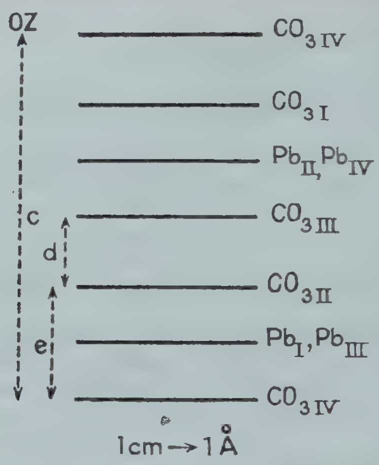


Fig. 13. — Espacements des plans d'ions perpendiculaires à OZ dans la cérusite.

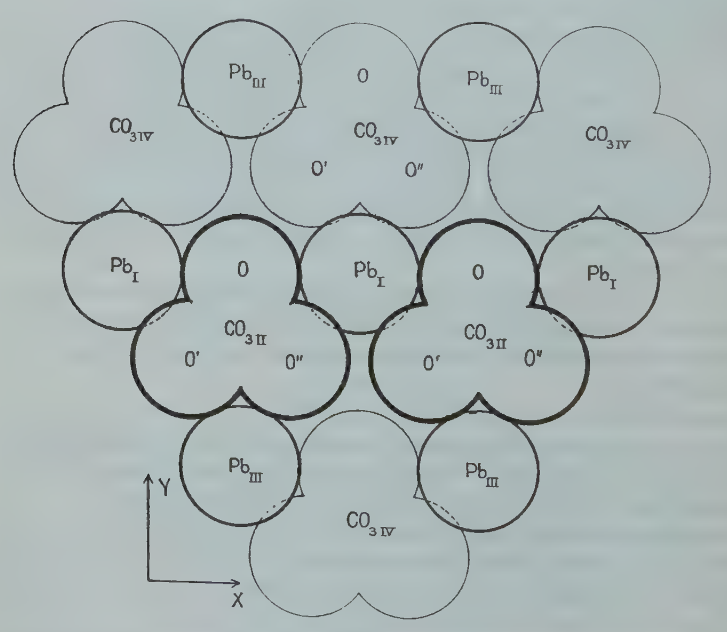


Fig. 14. — Arrangement des ions CO_3 et Pb dans une couche élémentaire de la cérusite.

gonite, une couche formée de trois plans d'ions voisins : un plan d'ions CO_3, un plan d'ions X, et un plan d'ions CO_3, à laquelle nous donnerons le nom de *couche élémentaire*. Une telle couche a la structure représentée, en projection sur un plan perpendiculaire à OZ, sur la figure 14. Le plan médian d'une telle couche est formé d'ions Pb_I et Pb_{III} avec au-dessus un plan d'ion CO_{3II} et au-dessous un plan d'ions CO_{3IV}. J'ai calculé :

1° l'épaisseur *e* de ces couches élémentaires, c'est-à-dire la distance suivant OZ des centres des atomes de carbone des ions CO_{3II} et CO_{3IV} ;

2° leur distance *d* à la couche élémentaire voisine (c'est-à-dire la distance suivant OZ des centres des atomes de carbone de deux CO_3 de deux plans voisins appartenant à des couches élémentaires différentes (par exemple CO_{3II} et CO_{3III}). On trouve les distances en Å dans le tableau XIX :

Tableau XIX

	e	*d*	*r*
Aragonite CO_3Ca	1,91	0,95	1,06
Cérusite CO_3Pb	1,88	1,19	1,32

(*r* représente les rayons des ions Ca^{++} et Pb^{++}).

Il est remarquable que l'épaisseur *e* de la couche élémentaire reste pratiquement constante quand on passe de l'aragonite à la cérusite, alors que le rayon de l'ion compris dans cette couche croît sensiblement. Par contre, la distance *d* de deux de ces couches est beaucoup plus grande dans la cérusite que dans l'aragonite. Ces faits doivent s'expliquer par la grande polarisabilité de l'ion Pb ; on peut penser que les liaisons entre les ions Pb et les ions CO_3 qui les entourent ne sont plus des liaisons ioniques pures. Sans conclure à une structure lamellaire de la cérusite (en particulier il n'y a pas de clivage perpendiculaire à OZ), nous voyons cependant que ces couches sont plus séparées dans la cérusite que dans l'aragonite.

Entourage d'un ion CO_3. — L'entourage d'un ion CO_3 est représenté sur la figure 15. Ce sont principalement les forces électrostatiques d'attraction qui s'exercent entre les ions CO_{3II} et les 3 ions Pb_{II} et Pb_{IV} appartenant à la couche voisine (ou entre d'autres ions CO_3 et Pb situés de même façon les uns relativement aux autres) qui assurent la cohésion entre deux couches voisines. Les distances entre ions voi-

sins sont données en Å dans le tableau XX. Nous rappelons les distances relatives à l'aragonite données dans le tableau XI.

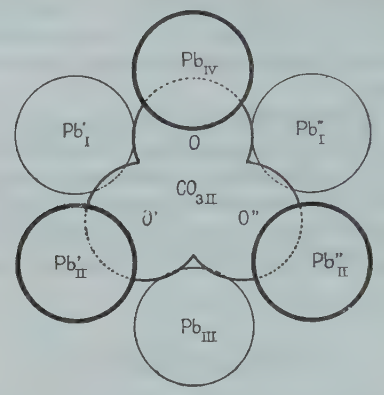


Fig. 15. — Entourage d'un ion CO_3 dans la cérusite.

Tableau XX

	$X_{IV} - O$	$X'_{II} - O'$	$X_{III} - O'$	$X'_{I} - O$	$X'_{I} - O'$	s
Aragonite X = Ca .	2,39	2,46	2,50	2,65	2,60	2,38
Cérusite X = Pb . .	2,59	2,79	2,71	2,75	2,64	2,64

s est égal à la somme des rayons ioniques moyens des ions X++ et O−−.

On voit sur ce tableau qu'en général la distance X — O est supérieure au moins d'un dizième d'angström à la somme des rayons ioniques, sauf dans les cas X_{IV} — O, (X = Ca, Pb) et Pb'_{I} — O′, où elle lui est presque égale (et même dans le cas Pb_{IV} — O légèrement inférieure) ; ces distances ont été soulignées dans le tableau XX.

Nous avons déjà vu que les couches élémentaires, plus distantes dans la cérusite, ne sont pas plus épaisses que dans l'aragonite, bien que l'ion Pb qui y est compris soit plus gros que l'ion Ca. Nous voyons maintenant apparaître une autre différence de structure de ces couches dans l'aragonite et dans la cérusite. Les ions Pb sont en contact avec les ions O′ et O″ des ions CO_3 voisins (voir fig. 14, les ions Pb_I et les ions O′ et O″ de l'ion CO_3) alors que l'ion Ca, plus petit, n'est pas au contact des mêmes ions (voir fig. 5).

Conséquence optique de la structure quasi lamellaire de la cérusite. — On peut penser que la structure quasi lamellaire de la cérusite se manifeste dans la valeur de sa biréfringence. W. L. Bragg [4] a fait le calcul des indices de réfraction des carbonates rhomboédriques et orthorhombiques. Ses résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, sauf dans le cas de la cérusite ainsi qu'il le signale lui-même. Son calcul est basé sur la loi d'additivité des réfractivités ioniques. L'ion métallique X étant isotrope, la double réfraction est alors due tout entière à l'ion CO_3. Appelons $R^{\parallel}$ et $R^{\perp}$ les réfractivités totales des cristaux parallèlement et perpendiculairement au plan des ions CO_3. On a :

$$R^{\parallel} = R_X + R^{\parallel}_{CO_3} \text{ et } R^{\perp} = R_X + R^{\perp}_{CO_3}.$$

Pour la cérusite, le désaccord entre résultats expérimentaux et résultats calculés montre que la loi d'additivité (appliquée en supposant l'ion Pb isotrope) n'est plus valable. La biréfringence observée est supérieure à la biréfringence calculée. Et, comme cela doit être dans le cas d'associations d'ions parallèlement à un plan XOY, la réfractivité observée dans ce plan est supérieure à la réfractivité calculée et elle lui est inférieure perpendiculairement à ce plan.

Examinons les résultats numériques :

Bragg prend pour les réfractivités ioniques les valeurs suivantes (en cm^3) :

$$R_{Ca^{++}} = 1,99 \qquad R_{Pb^{++}} = 9,93 \qquad R^{\parallel}_{CO_3^{--}} = 10,88 \qquad R^{\perp}_{CO_3^{--}} = 8,38$$

(ces deux dernières valeurs ont été calculées dans le cas de l'ion CO_3 de la calcite).

Comparons dans un tableau les valeurs des réfractivités $R^{\parallel}$ et $R^{\perp}$ calculées à l'aide des formules ci-dessus avec les valeurs de ces réfractivités calculées à partir des indices expérimentaux $n^{\parallel}$ et $n^{\perp}$ par la formule :

$$R = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

(M étant la masse moléculaire et ρ la densité de la substance étudiée).

TABLEAU XXI

	$R^{\parallel}$ observé	$R^{\parallel}$ calculé	$R^{\perp}$ observé	$R^{\perp}$ calculé
Aragonite	12,91	12,87	10,51	10,37
Cérusite.	21,20	20,81	17,34	18,31

On voit que, pour l'aragonite, l'accord est satisfaisant, mais que, pour la cérusite, les valeurs observées se trouvent nettement de part et d'autre des valeurs calculées.

Evaluons les erreurs relatives faites sur les réfractivités de la cérusite en supposant la loi d'additivité des réfractivités des ions, c'est-à-dire en supposant que les liaisons sont purement ioniques ; ce sont :

$$\varepsilon(R^{\parallel}) = +0{,}018 \quad \text{et} \quad \varepsilon(R^{\perp}) = -0{,}056.$$

Comparons ces erreurs à celles que l'on ferait sur les réfractivités $R^{\parallel}_{CO_3}$ et $R^{\perp}_{CO_3}$ en supposant que la loi d'additivité des réfractivités ioniques est vérifiée pour les trois ions oxygène, O^{--}, d'un même ion CO_3. Bragg admet au début de son calcul la valeur $R_{O^{--}} = 3{,}30$ pour la réfractivité d'un ion O^{--} (et néglige la réfractivité de l'ion carbone). Les erreurs faites seraient :

$$\varepsilon'(R^{\parallel}) = +0{,}09 \quad \text{et} \quad \varepsilon'(R^{\perp}) = -0{,}18.$$

Les erreurs faites dans le cas de la cérusite sont plus faibles (de 3 à 5 fois) comme nous devions nous y attendre, les liaisons entre ions Pb et CO_3 d'une même couche ne produisant pas d'associations à caractère aussi nettement homopolaire que les liaisons C — O dans l'ion CO_3 ; nous voyons cependant qu'elles sont d'un ordre de grandeur comparable ; on trouve donc dans cette étude une conséquence de la structure quasi lamellaire de la cérusite.

Résultats expérimentaux

2. Effet Raman. — Le cristal de cérusite employé a été taillé dans un échantillon naturel. Les résultats sont donnés dans le tableau XXII.

Les intensités relatives à celle de la raie 1054 prise arbitrairement égale à 4 (pour pouvoir comparer avec l'aragonite) ont été mesurées dans le cas 6.

Les trois raies de vibration interne de plus hautes fréquences étant plus larges que les autres, j'ai mesuré leur largeur (largeur en cm^{-1} de la raie, mesurée sur les enregistrements microphotométriques à la moitié de sa hauteur totale). Les intensités relatives données dans le tableau ne tiennent pas compte de la largeur de la raie, et seraient relativement plus fortes pour les trois dernières raies si on en tenait compte.

L'effet Raman de la cérusite a déjà été étudié mais sans polarisation par Cl. Schaefer, F. Matossi et H. Aderhold [34].

TABLEAU XXII

Fréquences en cm⁻¹	Intensités relatives	Largeur en cm⁻¹	Polarisation						Types	Ensembles
			Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6		
58	T. F. 18		0	0	∞	∞	∞	∞	B_{1g}	
73	T. F. (dans les cas 1, 2, 3, 4).		0	0	0	0	—	—	A_{1g}	
73	f.				∞	∞	∞	∞	B_{1g}	
90,5	f.		∞	∞	∞	0	∞	0	B_{2g}	
103	F. 6		∞	∞	∞	0	∞	0	B_{2g}	
119,5	m. 1,6		0	—	∞	—	∞	∞	B_{1g}	
131	f. 0,7		0	—	0	—	0	0	A_{1g}	
145	m. 2,9		0	0	0	0	—	0	A_{1g}	
147-152			∞	∞	∼ 1	∼ 1	∼ 1	0,5	B_{2g}, B_{3g}	
168	m. 2,0		0	0	0	0	0	0	A_{1g}	
170-178			∞	∞	∼ 1	∼ 1	∼ 1	1,8	B_{2g}, B_{3g}	
217	f.		0	—	0	—	—	—	A_{1g}	
227	f. 0,9		0	—	∞	—	∞	∞	B_{1g}	
233			—	—	∞	—	∞	∞	B_{1g}	
244	f.		∞	—	0	—	0	∞	B_{3g}	
683	f. 0,3	7	∞ ?	∞	∞	—	∞	0	B_{2g}	E_3
838	f. 0,4	7	0	0	0	0	0	0	A_{1g}	E_2
1 054	F. 4	8	0	0	0,3	0,3	0,2	0,2	A_{1g}	E_1
1 363	m. 1,3	14	0	0	∞	∞	∞	∞	B_{1g}	E_4
1 377	m. 1,4	16	∞	∞	∞	0	∞	0	B_{2g}	
1 478	m. [illegible],0	29	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}	

3. **Infrarouge.** — Liebisch et Rubens [20] ont donné les pouvoirs réflecteurs de la cérusite pour les basses fréquences comme ils l'avaient fait pour l'aragonite.

TABLEAU XXIII

Direction du moment	Fréquences en cm⁻¹				Types
OX		156		1 374 (¹)	B_{3u}
OY		156		1 420 (¹)	B_{2u}
OZ	106	156	833		B_{1u}

(¹) Il reste cependant une incertitude sur les types des maxima à 1 374 et 1 420 cm⁻¹ : l'attribution indiquée ici est celle qui est donnée sur les courbes mêmes de réflexion ; les auteurs indiquent dans le texte, en contradiction avec la figure, un moment parallèle à OX pour 1 420 cm⁻¹ et un moment parallèle à OY pour 1 374 cm⁻¹.

Dans la région des hautes fréquences les spectres de réflexion infrarouge ont été étudiés par Cl. Schaefer et M. Schubert [31]. Les courbes sont beaucoup moins précises que celles obtenues dans la même région par Nyswander pour l'aragonite. Les maxima sont donnés dans le tableau XXIII.

Interprétation des résultats expérimentaux

4. Vibrations externes. — *Effet Raman.* — Le nombre total des raies observées, qui dans l'aragonite était de **12**, est pour la cérusite au moins de 15. Le spectre des vibrations externes de l'aragonite s'étend entre 113 et 287 cm^{-1}, celui de la cérusite s'étend entre 58 et 244 cm^{-1}.

Les deux spectres se différencient nettement. Dans l'aragonite les deux raies les plus fortes sont de fréquence moyenne, de type B_{2g} et B_{3g} ; dans la cérusite les raies les plus fortes sont deux raies très intenses de basse fréquence, de type A_{1g} et B_{1g}.

Librations. — Si nous cherchons dans le spectre de la cérusite deux raies correspondant aux librations en phase des ions CO_3, analogues aux fortes raies de type B_{2g} (155 cm^{-1}) et B_{3g} (208 cm^{-1}) de l'aragonite, nous trouvons seulement une raie assez forte de type B_{2g} (103 cm^{-1}, intensité 6). La raie de type B_{3g} la plus proche se trouve dans la bande 147-152 cm^{-1}. Son intensité, très faible, doit être voisine de 1. Nous voyons que les raies de librations apparaissent beaucoup moins nettement dans le spectre de la cérusite que dans le spectre de l'aragonite.

D'autre part, dans le spectre de la cérusite, apparaissent presque toutes les raies permises par la symétrie. Les règles de sélection supplémentaires provenant des hypothèses faites sur les librations ne s'appliquent donc pas.

De cet ensemble de faits, on peut conclure que les librations des ions CO_3 dans la maille ne peuvent être considérées comme des librations pures, mais qu'elles entraînent des variations de polarisabilité des ions métalliques entourant l'ion CO_3 ou de l'ion CO_3 lui-même. Nous trouvons là encore un effet de la dépendance dans laquelle se trouvent ions CO_3 et ions Pb.

Vibrations des centres de gravité. — Les deux fortes raies de très basse fréquence du spectre étant de types A_{1g} et B_{1g} ne peuvent être dues à des librations des ions CO_3 ; on doit donc les attribuer à des vibrations des centres de gravité des ions. Nous avons prévu que deux de ces vibrations doivent avoir des fréquences particulièrement faibles et être de types A_{1g} et B_{1g}. Ce sont les vibrations de la figure 9 : A_{1g} (1) et B_{1g} (1). Dans ces vibrations tous les ions d'une même couche élémentaire vibrent parallèlement et dans le même sens (suivant OY

ou OX), et en sens inverse de celui des ions de la seconde couche élémentaire de la maille. Les raies de la cérusite sont de plus basse fréquence et beaucoup plus fortes que les raies de l'aragonite que nous avons attribuées aux vibrations A_{1g} (1) et B_{1g} (1). La différence de structure relative à ces couches élémentaires, que nous avons mise en évidence par l'étude critique des résultats fournis par les rayons X et par la mesure des indices, apparaît donc nettement aussi dans le spectre de Raman.

Les forces entrant en jeu dans ces vibrations sont seulement celles qui s'exercent entre une couche élémentaire et ses voisines. On peut calculer le rapport des forces de rappel, f_a et f_c, entrant en jeu dans ces vibrations, dans les cristaux d'aragonite et de cérusite, et relatives à un même nombre d'ions, de masses m_a et m_c. Le rapport des fréquences est : $\frac{\nu_a}{\nu_c} = \frac{113}{58} = 1{,}95$ pour une des vibrations (type B_{1g}) et $\frac{\nu_a}{\nu_c} = \frac{146}{73} = 2{,}00$ pour l'autre (type A_{1g}). Ceci conduit au rapport des forces de rappel :

$$\frac{f_a}{f_c} = \left(\frac{\nu_a}{\nu_c}\right)^2 \frac{m_a}{m_c} = 4 \cdot \frac{100}{267} = 1{,}5.$$

La force de rappel relative à l'aragonite est donc nettement plus grande.

La forte intensité de ces raies doit être due à la grande amplitude de ces vibrations.

Dans la vibration de type B_{1g}, le seul coefficient du tenseur de polarisabilité permis est ε_{XY} ; dans une vibration de type A_{1g}, les coefficients permis sont ε_{XX}, ε_{YY} et ε_{ZZ}. Dans les quatre premiers cas, les deux raies sont d'intensités voisines ; on en déduit $\varepsilon_{XY} \# \varepsilon_{XX} \# \varepsilon_{YY}$. Dans les deux derniers cas, la raie de type A_{1g} n'apparaît pas, donc $\varepsilon_{ZZ} = 0$. Il est intéressant de remarquer que ce coefficient s'annule bien qu'il soit permis par les conditions de symétrie. La polarisabilité varie donc au cours de ces deux vibrations, suivant des directions situées dans le plan des couches ; elle reste constante dans la direction perpendiculaire à ces couches (l'ellipsoïde de polarisabilité relatif à l'ensemble de la maille conserve non seulement l'orientation de son axe OZ mais aussi la grandeur de celui-ci).

Cette interprétation montre que les vibrations des centres de gravité des ions peuvent produire dans certains cas de très fortes raies de Raman. La basse fréquence de ces raies et leur forte intensité sont liées à la structure quasi lamellaire de la cérusite. On peut donc penser qu'on trouverait aussi de fortes raies de basse fréquence dans les cristaux à structure lamellaire tels que la brucite $Mg(OH)_2$. Malheureusement, ces cristaux, très facilement clivables, se présentent en général sous forme de lamelles, ce qui rend difficile leur étude en effet Raman.

Dans les spectres de l'aragonite et de la cérusite, les raies de Raman de plus hautes fréquences (4 raies entre 217 et 244 cm^{-1} pour la cérusite, 4 raies entre 250 et 287 cm^{-1} pour l'aragonite) constituent un groupe, assez isolé du reste du spectre, formé de raies présentant un aspect semblable pour les spectres des deux cristaux (raies faibles et un peu floues). De même que dans l'aragonite, nous pouvons attribuer ces raies aux vibrations représentées figure 9 : A_{1g} (2), 217 cm^{-1}, B_{1g} (2), 227-233 cm^{-1}, B_{3g} (4), 244 cm^{-1}. Je n'ai pu attribuer aucune des autres raies du spectre à des vibrations déterminées.

Infrarouge. — De même que pour l'aragonite, on trouve trois maxima très forts et de fréquence relativement élevée dans les spectres de réflexion infrarouge relatifs aux vibrations externes. On peut les attribuer aux vibrations V_X, V_Y, V_Z du cristal (voir fig. 10).

Il est fort étonnant de remarquer cependant que ces vibrations, qui sont celles qui doivent développer dans la maille les forces de rappel les plus considérables, puisque tous les ions CO_3 de la maille vibrent à l'encontre de tous les ions Ca qui les entourent, ont une fréquence, égale à 156 cm^{-1}, bien inférieure à celle de vibrations externes du spectre de Raman qui va jusqu'à 244 cm^{-1}. Il n'en était pas de même dans l'aragonite, et ce fait demeure inexpliqué.

5. Vibrations internes (Pour les prévisions théoriques cf. p. 40, tableau XV).

Ensemble E_1. — Tous les résultats relatifs à cet ensemble sont analogues à ceux de l'aragonite : on trouve *en Raman* une seule raie, de type A_{1g}, avec la même variation d'intensité suivant les différents cas et la même polarisation anormale (observée aussi dans la calcite).

La fréquence de la vibration ν_1 de l'ion CO_3 dissous dans l'eau est égale à 1 065 cm^{-1}, et cette fréquence est en général plus élevée quand l'ion CO_3 est compris dans un réseau cristallin ; pour la cérusite au contraire cette fréquence est plus basse : 1 054 cm^{-1} ; cet abaissement doit être dû à l'entourage des ions Pb de grande polarisabilité.

En infrarouge les maxima pouvant provenir de la perturbation de l'ion n'apparaissent pas : comme dans l'aragonite, les moments (M_Y et M_Z) restent d'amplitude négligeable.

Ensemble E_2. — Il apparaît en *effet Raman* une des deux vibrations permises. Elle est de type A_{1g} et correspond donc à la perturbation pyramidale de l'ion.

En infrarouge, seule la forte bande de moment parallèle à OZ, correspondant à l'approximation d'ordre zéro, apparaît. La perturbation pyramidale de l'ion était mise en évidence par cette vibration dans le cas de l'aragonite, mais seulement grâce aux excellentes mesures de Nyswander.

Ensemble E_3. — En *effet Raman*, les deux raies de types A_{1g} et B_{1g} correspondant à l'approximation d'ordre zéro n'apparaissent pas. Dans

cette région du spectre se trouve une seule raie faible, de type B_{2g}. Elle correspond à la vibration simple $a(\sigma_x)$ de l'ion et à un coefficient du tenseur ε_{zx} interdit dans la vibration ν_3 de l'ion libre et qui met en évidence la dissymétrie pyramidale de l'ion.

Les vibrations dégénérées de déformation sont donc très perturbées dans la cérusite, alors que dans l'aragonite la perturbation se réduisait à une légère séparation de fréquence résultant de la dégénérescence, sans changement notable des intensités. Cette différence est à rapprocher de la différence de structure que nous avons mise en évidence p. 50 : dans la cérusite les ions O′ et O″ d'un ion CO_3 sont au contact des ions Pb d'une même couche, tandis que dans l'aragonite ils sont séparés des ions Ca par 0,2 Å. Or, dans les vibrations de déformation, les directions de vibration des ions O′ et O″, en première approximation perpendiculaires aux traits de valence, sont voisines de la direction O — Pb (O′ — Pb'_I par exemple ; le cosinus de l'angle de ces deux directions est égal à 0,92). *A priori* nous n'aurions pu dire si la proximité des ions Pb aurait pour effet d'augmenter ou de diminuer la diffusion de ces vibrations. D'après l'étude de cet ensemble, on voit que cette proximité a pour effet de diminuer la diffusion qui correspond à la vibration non perturbée qui se fait tout entière dans le plan de l'ion ; la seule raie faible qui apparaît résulte d'un gauchissement de cette vibration.

L'étude de cet ensemble de vibrations n'a pas été faite en lumière *infrarouge* polarisée (il donne lieu à une absorption infrarouge assez faible). Il serait pourtant fort intéressant de pouvoir compléter les résultats obtenus en Raman. En lumière naturelle on observe un dédoublement (658 et 670 cm^{-1}), mais on ne peut évidemment savoir à quels types de vibrations ces maxima correspondent.

Ensemble E_4. — En *effet Raman*, trois raies apparaissent fortement ; chacune de ces raies est large et très intense, beaucoup plus intense que les raies de l'ion CO_3 correspondantes dans les spectres de Raman de la calcite et de l'aragonite. Remarquons tout de suite que les vibrations de valence n'ont pas les mêmes raisons que les vibrations de déformation d'être gênées par les ions Pb proches.

Les deux raies de types B_{1g} et B_{2g} proviennent de la vibration simple de l'ion CO_3, $a(\sigma_x)$, la raie de type B_{3g}, de la vibration simple $s(\sigma_x)$. La cessation de dégénérescence de la vibration dégénérée ν_4 de l'ion CO_3 et sa décomposition en une vibration simple $s(\sigma_x)$ et une vibration simple $a(\sigma_x)$ manifeste la perte de l'axe ternaire de l'ion ; la différence de fréquence produite est de l'ordre de 100 cm^{-1}.

Les deux raies de types B_{1g} et B_{2g} proviennent de couplages différents d'une même vibration interne de l'ion CO_3. La différence de fréquence, égale à 14 cm^{-1}, est donc due aux forces de couplage entre les différents ions de la maille. Cette différence, assez considérable, est certainement reliée à l'arrangement compact des ions CO_3 et Pb

dans une même couche élémentaire. Dans la vibration de type B_{1g} les ions CO_{3II} et CO_{3IV} d'une même couche (voir fig. 14) vibrent en phase, et en opposition de phase dans la vibration de type B_{2g}.

La différence de fréquence introduite par les forces de couplage (14 cm^{-1}) est bien inférieure à celle qui provient de la cessation de dégénérescence (100 cm^{-1}).

L'effet considérable de la perturbation apportée à l'ion dans cette vibration se manifeste aussi dans les intensités relatives des raies puisque les raies de types B_{2g} et B_{3g}, interdites à l'approximation d'ordre zéro, sont très intenses. Leur présence manifeste la dissymétrie pyramidale de l'ion.

La grande largeur de ces raies n'a pu être interprétée ; les vibrations de cet ensemble actives en absorption infrarouge donnent des bandes de largeur normale, à peine un peu plus larges que les bandes correspondantes de l'aragonite et du nitre. Mais les vibrations externes V_X et V_Y qui, de même que les vibrations de l'ensemble E_4, développent de forts moments électriques parallèles au plan XOY du cristal, produisent des bandes d'absorption infrarouge très larges. Ces faits qui n'ont pas d'équivalent dans les spectres d'aragonite sont-ils liés à la structure quasi lamellaire de la cérusite ?

Ces faits peuvent être aussi rapprochés du suivant : dans les nitrates fondus, la vibration correspondante (ν_4) de l'ion NO_3 produit non pas une raie, mais une bande de plus de 100 cm^{-1} de largeur, alors que la raie dégénérée ν_3 reste fine. On peut penser que les variations de la fréquence sont dues ici à l'entourage variable de chaque ion NO_3 par les autres ions du liquide. L'intensité dans ce cas aussi est accrue, puisque la bande se distingue nettement du fond continu sur une largeur de 100 cm^{-1}. Il existe d'ailleurs aussi, autour du groupe de raies provenant de la vibration ν_4 de l'ion CO_3 dans la cérusite, un fond continu assez intense.

En infrarouge, les deux maxima qui apparaissent correspondent à l'approximation d'ordre zéro.

Pour l'infrarouge comme pour l'effet Raman les fréquences pour la vibration $s(\sigma_X)$ de l'ion sont plus élevées que pour la vibration $a(\sigma_X)$.

3° Nitre.

Etude théorique

1. Considérations générales. — Le nitre est un cristal orthorhombique de nitrate de potassium ; il appartient au même groupe de symétrie V_h^{16}(P*nma*) que les carbonates orthorhombiques. Les prévisions théoriques relatives à ces derniers sont donc aussi valables pour le nitre.

Il pourra être intéressant de comparer les différences entre les spectres de l'aragonite et du nitre à celles qui existent entre les spectres de la calcite et du nitrate de sodium.

Etude expérimentale

2. Effet Raman. — Le cristal utilisé a été taillé dans un échantillon naturel, en forme de parallélipipède rectangle. Ses axes sont orientés relativement à la maille de même façon que pour l'aragonite.

Les résultats expérimentaux, dans quatre cas d'étude, sont donnés dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV

Fréquence en cm^{-1}	Intensité relative	Polarisation				Types	Ensembles
		Cas 1	Cas 2	Cas 4	Cas 5		
51	∾ 5	∞	∞	0	∞	B_{2g}	
83	∾ 10 (large)	∞	∞	∾ 1	∾ 1	B_{2g} et B_{3g}	
124	∾ 0,5	∞	∞	∞	0	B_{3g}	
. . . .	. . . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . . .	
713	1	0	0	∾ 1	—	A_{1g} et B_{1g}	E_3
1 048	15	< 1	< 1	< 1	< 1	A_{1g}	E_1
1 340	1	0	0	∞	—	B_{1g}	E_4
1 354	1	0	0	0	—	A_{1g}	

Les intensités relatives ont été mesurées dans le cas 2.

Toutes les raies se classent nettement sauf deux :

1° La raie située à 83 cm^{-1}, qui est très large et dont la polarisation peut s'expliquer si l'on admet qu'elle est composée de deux raies superposées de types B_{2g} et B_{3g}.

2° La raie située à 713 cm^{-1}, qui est fine, dont la polarisation peut s'expliquer en admettant qu'elle est composée de deux raies de types A_{1g} et B_{1g}. Des repérages précis, faits dans le cas 4 sur les deux composantes (I et *i*) de la raie, montrent que si une différence de fréquence existe entre ces deux composantes elle est inférieure à 1 cm^{-1}.

Nedungadi, dans une étude sur le nitre [26] dont je n'ai eu connaissance qu'après la fin de ce travail et seulement par un extrait du journal *Chemical Abstracts*, **36**, 1942, 1545, trouve les mêmes raies plus deux raies de vibrations externes à 100 et 143 cm^{-1}.

3. Infrarouge. — Le spectre infrarouge du nitre n'a pas été étudié pour les grandes longueurs d'onde. La seule étude qui ait été faite en lumière polarisée est celle de la forte bande à 7 μ (ensemble E_4) où les fréquences observées [32] sont données dans le tableau XV, p. 40.

Interprétation des résultats expérimentaux

4. Vibrations externes. — Le spectre de basse fréquence du nitre ne contient que trois raies, dont une est double cependant. Il est de plus basse fréquence que celui de l'aragonite (51-124 cm^{-1} au lieu de 113-287 cm^{-1}). De même les vibrations du nitrate de sodium sont de fréquences plus basses que celles de la calcite. Cette différence est due au fait que les ions des nitrates sont monovalents, alors que ceux des carbonates sont bivalents. Il doit en résulter, en effet, que les forces d'attraction électrostatiques entre ions sont plus faibles, ainsi que les forces de répulsion qui les équilibrent. Les dérivées de ces forces seront aussi plus faibles dans les nitrates, donc les fréquences des vibrations externes.

Nous avons vu que les librations des ions CO_3 ou NO_3 dans la maille devaient théoriquement donner naissance à deux fortes raies, l'une de type B_{2g}, l'autre de type B_{3g}. Les raies 51 et 83 cm^{-1} étant toutes deux fortes, deux possibilités se présentent :

1° Les raies de libration de types B_{2g} et B_{3g} sont situées l'une à 51 cm^{-1} (B_{2g}), l'autre à 83 cm^{-1} (B_{3g}). La coïncidence de cette dernière raie avec une autre raie de type B_{2g} serait alors fortuite. La raie de type B_{2g} serait, comme dans l'aragonite, de fréquence nettement plus basse que la raie de type B_{3g}.

2° Les raies de libration sont les deux raies confondues à 83 cm^{-1} ; alors les librations autour des axes OX et OY du plan des ions NO_3 auraient la même fréquence.

La première de ces possibilités, qui fait apparaître une grande analogie entre les spectres du nitre et de l'aragonite, me paraît la plus vraisemblable.

Comparons les fréquences des librations des carbonates et des nitrates dans un tableau :

Tableau XXV

NO_3K	NO_3Na [25]
51-83	100
Aragonite	Calcite
155-208	157

Nous avons attribué l'abaissement de fréquence quand on passe des carbonates aux nitrates au fait que les nitrates étaient monovalents. Nous voyons d'autre part que les librations du nitre sont de fréquence nettement plus faible que celles de NO_3Na, ce qui ne se produit pas dans le passage de l'aragonite à la calcite. Mais la calcite et l'aragonite possèdent le même cation, alors que le cation K^+ du nitre a un rayon plus grand que le cation Na^+ du cristal de nitrate de sodium. Par un raisonnement analogue à celui que nous avons fait plus haut, nous trouvons que la substitution d'un cation à un autre de rayon inférieur doit entraîner une diminution des fréquences externes. Nous avons là une explication qualitative de cette diminution de fréquence.

5. **Vibrations internes.** — D'une façon générale, les vibrations internes de l'ion NO_3 sont très peu perturbées dans le nitre.

Ensemble E_1. — Il apparaît en effet Raman une seule raie de type A_{1g}. Comparons les fréquences de la vibration totalement symétrique des ions complexes CO_3 et NO_3 en solution diluée et dans différents cristaux.

Tableau XXVI

Ion NO_3	Solution	NO_3Na [25]	NO_3K	
	1 046	1 068	1 048	
Ion CO_3	Solution	Calcite	Aragonite	(Cérusite)
	1 065	1 087	1 087	(1 054)

La fréquence est la même pour l'ion CO_3 de l'aragonite et de la calcite qui ont un même ion positif Ca^{++} ; elle est beaucoup plus basse dans la cérusite et devient même inférieure à la fréquence de l'ion en solution, ce que nous avons attribué à l'influence de l'ion Pb^{++} très polarisable. On peut penser aussi que pour l'ion NO_3^- compris dans les cristaux de NO_3Na et NO_3K, c'est l'augmentation de la réfractivité ionique du cation (Na^+ : 0,74 ; K^+ : 2,85 cm³) qui détermine une diminution de la fréquence ν_1 [1].

Ensemble E_2. — Pas plus que dans les spectres de l'aragonite, nous n'avons vu apparaître de raies dans nos clichés, ce qui montre que la dissymétrie du champ tendant à transformer l'ion NO_3 en pyramide est faible.

(1) Cet effet a déjà été mis en évidence par W. Gerlach [16] qui construit la courbe de la fréquence de la vibration totalement symétrique de l'ion NO_3 en fonction du nombre atomique du cation du cristal. J'ai remarqué que ces courbes étaient plus régulières si on les construisait en fonction de la polarisabilité ou de la réfractivité du cation.

Ensemble E_4. — Un dédoublement de la vibration dégénérée ν_4 apparaît nettement avec une différence de fréquence de 14 cm^{-1}. D'après le tableau XV, p. 40, la raie de type B_{1g} provient de la vibration antisymétrique, celle de type A_{1g} de la vibration symétrique de l'ion.

La cessation de dégénérescence manifeste la perte de l'axe ternaire de l'ion. La vibration symétrique a une fréquence supérieure à celle de la vibration antisymétrique ; il en est ainsi dans toutes les cessations de dégénérescence de l'ion CO_3 que nous avons constatées (aragonite et cérusite).

L'étude des intensités relatives de ces deux raies montre que :

$$\varepsilon_{XX} = \varepsilon_{YY} = \varepsilon_{XY} \;; \qquad \varepsilon_{ZX} = \varepsilon_{YZ} = 0$$

ce qui constitue pour les intensités l'approximation d'ordre zéro.

Nous avons vu qu'il n'en était pas de même pour les intensités des raies de l'ensemble E_4 de l'aragonite, où le coefficient ε_{ZX} prenait une intensité notable. Cette différence est à rapprocher de celle que nous avons observée entre les polarisations des raies des vibrations correspondantes, alors dégénérées, du nitrate de sodium et de la calcite ou de la dolomie (voir p. 21). Dans le nitrate de sodium on trouve pour $\frac{\varepsilon^2_{ZX}}{\varepsilon^2_{XX}}$ la valeur 0, tandis que pour la calcite ce rapport est égal à 0,7. Donc, dans les vibrations dégénérées de valence des carbonates (calcite, dolomie, aragonite et aussi cérusite) la perte du plan de l'ion CO_3 comme plan de symétrie est mise nettement en évidence, tandis que dans les vibrations dégénérées de valence des nitrates (nitrate de sodium et nitre) un tel abaissement de symétrie n'apparaît pas, la valeur relative des intensités des raies correspondant à l'approximation d'ordre zéro.

En infrarouge, l'étude de cet ensemble a été faite en lumière polarisée. Les maxima 1 379 et 1 387 cm^{-1} correspondent à la vibration $s(\sigma_X)$, le maximum 1 404 cm^{-1} à la vibration $a(\sigma_X)$ de l'ion. La vibration $s(\sigma_X)$ mise ainsi en évidence est de fréquence plus basse que la vibration $a(\sigma_X)$ ce qui est en opposition avec les résultats de l'effet Raman. C'est la première fois que nous trouvons une telle contradiction.

D'autre part, la bande de moment M_Z (type B_{1u}) qui révèle la dissymétrie pyramidale de l'ion NO_3 est forte, alors que l'effet Raman des nitrates ne révèle pas cette dissymétrie. Mais les spectres infrarouges du nitrate de sodium présentent aussi des anomalies : en effet, une bande de moment M_Z apparaît aussi dans cette région, mais cette fois elle est interdite par les règles de symétrie. Signalons que dans l'étude de ce cristal un maximum correspondant à une vibration ν_2 apparaît avec un moment $M_{\perp}$, ce qui aussi est interdit par la symé-

trie. Nous sommes tentés d'en conclure à une erreur de taille dans le cristal ; il serait fort intéressant de reprendre les mesures infrarouges des nitrates pour voir si les divergences avec la théorie dans le cas du nitrate de sodium et avec les résultats de l'effet Raman dans le cas du nitre existent réellement.

Ensemble E_8. — Il n'y a pas pour ces vibrations de séparation de fréquence. Mais on peut penser d'après la polarisation de la raie qu'elle est composée de deux raies de types A_{1g} et B_{1g}, les deux composantes étant d'intensité très voisine dans le cas 4, ce qui correspond pour les intensités à l'approximation d'ordre zéro. Cette vibration n'est donc pas perturbée.

Conclusion.

Bien que l'aragonite, la cérusite et le nitre aient tous la même symétrie, les spectres de l'aragonite et du nitre, semblables entre eux, diffèrent de ceux de la cérusite.

L'étude comparée des structures de l'aragonite et de la cérusite connues au moyen des spectres de rayons X, ainsi que celle de la biréfringence et des spectres de Raman de ces cristaux, montre que la cérusite possède une structure quasi lamellaire que ne présente pas l'aragonite. Cette différence doit être due à la très grande polarisabilité des ions Pb de la cérusite, qui forment avec les ions CO_3 des liaisons qui ne sont pas purement ioniques.

Les hypothèses faites dans l'étude théorique de ces cristaux permettent l'interprétation d'un grand nombre de faits expérimentaux.

Les *vibrations propres externes* se séparent en librations et en vibrations des centres de gravité.

Dans l'aragonite, où les liaisons ont un caractère nettement ionique, les librations des ions complexes se font autour des axes principaux d'inertie (ce qui n'est pas exigé par la symétrie) et les intensités des raies obéissent aux règles de Kastler et Rousset [19] ; seules les librations en phase de tous les ions de la maille autour des axes principaux d'inertie (OX et OY) situés dans leur plan produisent des raies de Raman, les deux raies les plus fortes du spectre de vibrations externes de l'aragonite. Dans la cérusite, où l'indépendance des ions est moins grande, les phénomènes sont beaucoup moins nets.

Dans les vibrations des centres de gravité, les vibrations des ions complexes négatifs et des ions métalliques positifs sont couplées. Ainsi, dans deux vibrations propres de la cérusite qui produisent les deux raies de Raman les plus fortes du spectre, tous les ions (CO_3 et Pb) d'une même couche élémentaire vibrent en phase, dans la même direction (OX ou OY) et le même sens ; ils sont en opposition de phase avec tous les ions des couches voisines. Dans l'aragonite et la

cérusite, trois vibrations propres (V_X, V_Y, V_Z) de haute fréquence donnent naissance à trois forts maxima infrarouges : dans ces vibrations tous les ions métalliques vibrent parallèlement et en phase (dans les directions OX, OY et OZ) et en opposition de phase avec tous les ions CO_3.

Les vibrations propres qui, par raison de symétrie, doivent s'effectuer dans le plan YOZ, se font les unes suivant OY, les autres suivant OZ, ce qui n'est pas exigé par la symétrie mais est dû à l'anisotropie du champ dans ces deux directions, OY étant parallèle et OZ perpendiculaire au plan des ions CO_3

Les forces de rappel les plus importantes sont dues aux forces de répulsion s'exerçant entre ions voisins dans le cas où le déplacement relatif des deux ions a une direction voisine de celle qui joint les centres des deux ions. Si de telles forces entrent en jeu, les vibrations ont une fréquence élevée (exemple : les vibrations V_X, V_Y, V_Z) ; si de telles forces n'entrent pas en jeu, elles ont une fréquence faible (exemple : les deux vibrations des couches élémentaires de la cerusite parallèlement à leur plan). Les librations ont une fréquence moyenne.

Les nitrates, monovalents, ont des vibrations externes de fréquence moins élevées que les carbonates, bivalents ; de plus, les fréquences externes sont d'autant plus basses que l'ion métallique est plus gros.

Les fréquences des *vibrations internes* sont diminuées quand croît la polarisabilité de l'ion métallique du cristal. Ceci est net surtout sur la vibration totalement symétrique des ions CO_3 et NO_3.

Les séparations de fréquence des vibrations d'un même ensemble sont dues aux cessations de dégénérescence des vibrations de l'ion complexe et à des couplages différents dans la maille d'une même vibration simple des ions. La première de ces deux causes produit des séparations de fréquence plus grandes que la seconde.

Dans le nitre, l'ion NO_3 est très peu perturbé (il en est de même dans le nitrate de sodium) ; seule la perte de l'axe ternaire de l'ion se manifeste par une faible séparation de fréquence due à la cessation de dégénérescence de la vibration dégénérée de valence ; les intensités relatives des raies correspondent à l'approximation d'ordre zéro.

Dans l'aragonite, pour les intensités relatives des raies, l'approximation d'ordre zéro est aussi le plus souvent suffisante. Cependant, la perte de l'axe ternaire est mise en évidence par la cessation de dégénérescence des vibrations dégénérées de déformation et de valence, qui se manifeste par une faible séparation de fréquence ; la perturbation de symétrie pyramidale apportée à l'ion par son entourage est mise en évidence par les spectres infrarouges (pour les vibrations ν_2 et ν_3) et aussi par les spectres de Raman pour la vibration dégénérée de valence (Une perturbation analogue de la vibration

dégénérée de valence se manifeste dans la calcite). La symétrie C_s de l'ion est donc mise en évidence par l'expérience.

Dans la cérusite, les intensités relatives sont tout à fait différentes des prévisions théoriques à l'approximation d'ordre zéro, puisque, en particulier, certaines raies prévues manquent, tandis que d'autres, interdites, apparaissent fortement dans le spectre. Dans les vibrations du cristal provenant de la vibration dégénérée de valence de l'ion libre, la perte de l'axe ternaire se manifeste par une séparation de fréquence de 100 cm^{-1} ; les forces de couplage produisent une différence de fréquence de 14 cm^{-1}. La dissymétrie pyramidale de l'ion se manifeste par l'apparition de raies à 683, 838, 1 377 et 1 478 cm^{-1}, raies qui seraient interdites si l'ion conservait un plan de symétrie. L'ion CO_3 est donc très perturbé, sa symétrie C_s se manifeste nettement, les forces de couplage entre différents ions CO_3 sont particulièrement grandes ; la cohésion existant entre ions CO_3 et ions Pb se manifeste donc aussi dans le spectre de vibrations internes.

D'une façon générale, on peut dire que les ions complexes des nitrates, qui sont monovalents, sont moins perturbés que ceux des carbonates, bivalents, et que ces ions sont d'autant plus perturbés que l'ion métallique a une plus forte polarisabilité.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES SULFATES

CHAPITRE IV

Etude de l'ion complexe SO_4.

1. Symétrie de l'ion. — La symétrie de l'ion SO_4^{--} est celle d'un tétraèdre régulier dont le groupe de symétrie est $T_d(\bar{4}3m)$.

Dans les sulfates orthorhombiques, la symétrie de l'ion SO_4 se réduit à celle du groupe $C_s(m)$, l'ion ne possède plus qu'un plan de symétrie.

2. Vibrations propres des ions. — L'ion SO_4 libre possède quatre fréquences de vibration :

ν_1 : *vibration simple*, totalement symétrique. Sa fréquence dans

les solutions est environ 980 cm^{-1}. Dans cette vibration les atomes d'oxygène vibrent en phase suivant les traits de valence. Il lui correspond un tenseur :

$$\text{(IV,1)} \qquad \left(\frac{\partial[T]}{\partial q}\right)_0 = c \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

ν_2 : *vibration doublement dégénérée.* Sa fréquence est voisine de 458 cm^{-1}. Dans cette vibration, les atomes d'oxygène décrivent des cercles dont le plan est perpendiculaire au trait de valence. Nous devons alors considérer deux tenseurs [13] $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q_1}\right)$ et $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q_2}\right)$ relatifs aux deux coordonnées normales q_1 et q_2 de la vibration. On a :

$$\text{(IV,2)} \qquad \begin{cases} \left(\frac{\partial[T]}{\partial q_1}\right)_0 = \begin{vmatrix} -a-b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -a+b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2a \end{vmatrix} \\ \left(\frac{\partial[T]}{\partial q_2}\right)_0 = \begin{vmatrix} -b+a\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -b-a\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{vmatrix} \end{cases}$$

Ces règles sont résumées d'ordinaire en $|\varepsilon_{XX}| = |\varepsilon_{YY}| = |\varepsilon_{ZZ}|$, $\varepsilon_{ij} = 0$.

ν_3 et ν_4 sont deux *vibrations triplement dégénérées* dont les fréquences sont respectivement de l'ordre de 615 et 1 105 cm^{-1}.

La vibration de plus basse fréquence est la vibration dégénérée de déformation où les ions oxygène décrivent des ellipses allongées perpendiculairement au trait de valence ; la vibration de plus haute fréquence est la vibration dégénérée de valence où les ions oxygène décrivent des ellipses allongées suivant le trait de valence.

A chacune de ces vibrations, correspondent trois coordonnées normales q', q'' et q''' et trois tenseurs de la forme [13] :

$$\text{(IV,3)} \qquad \begin{cases} \left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = d \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \qquad \left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = d \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \\ \left(\frac{\partial[T]}{\partial q'''}\right)_0 = d \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \end{cases}$$

Ces règles sont données ordinairement sous la forme condensée :

$$\varepsilon_{ii} = 0 \qquad |\varepsilon_{XY}| = |\varepsilon_{YZ}| = |\varepsilon_{ZX}| .$$

CHAPITRE V

Etude des sulfates orthorhombiques.

1° Barytine.

Considérations théoriques

1. Symétrie et structure du cristal. — La barytine est un cristal orthorhombique dont l'étude aux rayons X [17] a permis de connaître la structure ; son groupe de symétrie est V_h^{16}(P*nma*). Sa maille

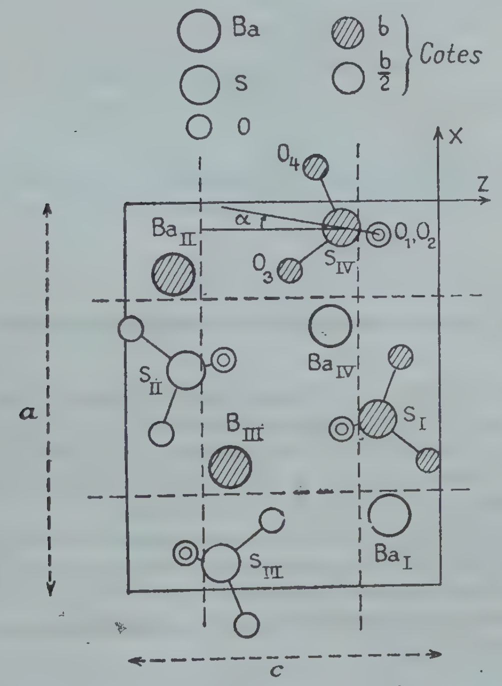


Fig. 16. — Maille de la barytine.

contient quatre ions SO_4 et quatre ions Ba, disposés comme le montre la figure 16. La symétrie propre de ces ions est $C_s(m)$, le plan de symé-

trie étant le plan perpendiculaire à OY [1] (nous le désignerons par σ_Y), qui prend de ce fait une importance particulière dans l'étude de ce cristal. Les ions homologues se déduisent les uns des autres par des opérations de symétrie autour des autres éléments de symétrie de la maille (plans avec glissement, axes hélicoïdaux, centre).

L'ion SO_4 perd donc dans le cristal les trois axes binaires, les quatre axes ternaires, et deux des trois plans de symétrie qu'il possède à l'état libre. Cette dissymétrie n'est d'ailleurs pas mise en évidence par l'étude aux rayons X. La position des atomes de soufre étant fixée, il reste un paramètre pour fixer la position des ions SO_4 dans

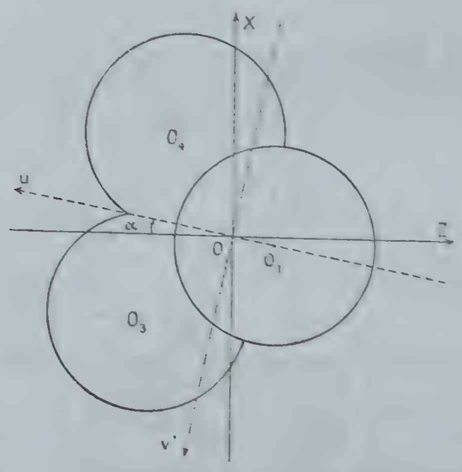


Fig. 17. — Projection d'un ion SO_4 sur le plan ZOX.

la maille ; nous prendrons comme paramètre l'angle α fait, dans le cas de l'ion IV (fig. 16), par l'axe pseudobinaire O*u* de l'ion qui se trouve dans le plan σ_Y et la direction négative de l'axe OZ (fig. 17). L'étude aux rayons X donne $\alpha = 10^\circ \pm 10^\circ$, avec une assez mauvaise précision, due au fait que l'ion SO_4 est très compact.

Appelons O*v*' (fig. 17) un axe perpendiculaire à O*u* situé dans le plan σ_Y, O*v* et O*w* les deux autres axes pseudobinaires de l'ion dont l'orientation, dans un plan perpendiculaire à O*u*, est donnée par la figure 18. Le plan σ_Y étant un plan de symétrie pour l'ion, l'angle *v*'O*v* est égal à 45°.

(1) Rappelons que nous appelons OX, OY, OZ, les axes des cristallographes, perpendiculaires respectivement aux faces h^1, g^1 et p. Les indices de réfraction correspondants sont, dans la barytine, pour OX : n_g, pour OY : n_m, pour OZ : n_p.

Nous prendrons comme axes de référence liés à l'ion, les trois axes pseudobinaires Ou, Ov, Ow qui sont définis simplement par le tableau

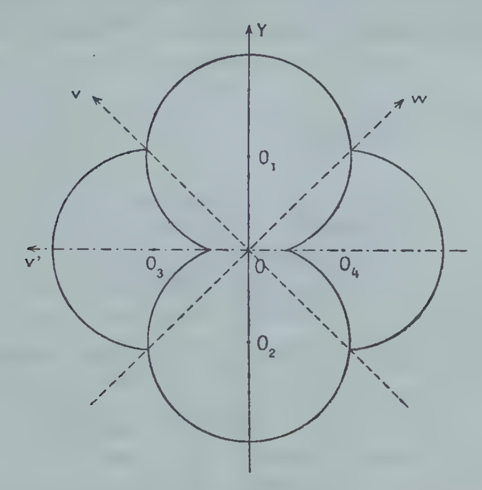


Fig. 18. — Projection d'un ion SO_4 sur le plan vOw.

des cosinus des angles qu'ils font avec les axes du cristal OX, OY, OZ, tableau qui nous servira dans la suite de cette étude.

TABLEAU XXVII

	Ou	Ov	Ow
OX	$\sin\alpha$	$-\frac{\cos\alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{\cos\alpha}{\sqrt{2}}$
OY	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
OZ	$-\cos\alpha$	$-\frac{\sin\alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{\sin\alpha}{\sqrt{2}}$

Nous allons étudier l'entourage d'un ion SO_4. On en a une représentation sur la figure 19, où les ions sont représentés en vraie grandeur relativement à leurs distances : chaque ion SO_4 est entouré de sept ions Ba; trois de ces ions sont dans le même plan σ_Y que l'ion S ; deux d'entre eux sont situés au-dessous de ce plan (Ba_I et Ba_{IV}); deux autres, symétriques des précédents par rapport au plan σ_Y n'ont pas

été représentés sur la figure. Un premier fait frappe d'abord, c'est que cet entourage reste grossièrement symétrique par rapport à un plan passant par la droite Ou perpendiculairement au plan σ_Y, plan qui est un plan de symétrie pour l'ion supposé non déformé, ou par rapport à

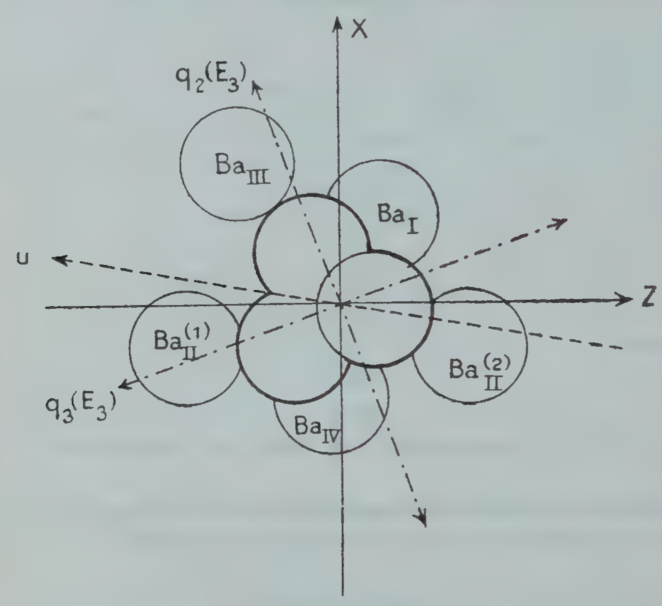


Fig. 19. — Entourage d'un ion SO_{4IV} en vraies proportions et orientation des vecteurs coordonnées normales des vibrations simples résultant de la cessation de dégénérescence de la vibration ν_3 de l'ion.

l'axe binaire Ou. Si nous regardons de plus près, nous pouvons étudier les distances entre les différents ions oxygène et les ions Ba qui leur sont voisins et comparer ces distances à la somme des rayons moyens des ions oxygène et baryum. Cette somme est égale à :

$$r_{O^{--}} + r_{Ba^{++}} = 1{,}32 + 1{,}43 = 2{,}75 \text{ Å}.$$

Il existe sept distances différentes entre les ions O et leurs voisins Ba qui sont toutes de l'ordre de 3 Å. Ces sept distances sont, d'après le calcul fait par James et Wood [17], en Å :

3,31 3,08 2,89 2,82 2,80 2,78 2,71

Les forces de répulsion varient très vite en fonction de la distance de deux ions ; on peut donc penser que l'ion Ba dont la distance à un oxygène n'est que 2,71 Å a une action perturbatrice assez grande,

cette distance, plus faible que toutes les autres, étant inférieure à la distance moyenne des ions Ba et O obtenue à partir d'un grand nombre de minéraux. Cet ion est celui que nous avons noté $Ba_{II}^{(1)}$ sur la figure 19. Il est situé dans le même plan σ_Y que l'oxygène qui lui est proche, la ligne joignant les centres des ions Ba et O fait un angle de 1° avec la direction OZ.

L'étude du spectre de Raman des vibrations internes nous renseignera sur l'importance et les causes de la dissymétrie de l'ion.

2. Vibrations propres du cristal. — La maille contient 24 atomes, on doit donc prévoir 69 vibrations fondamentales de ce cristal. Elles se séparent en huit types d'après leur symétrie. Le tableau XXVIII donne la symétrie des différents types de mouvements par rapport aux plans et au centre de symétrie de la maille, les degrés de liberté des atomes de symétrie C_s(Ba, S, O_3, O_4) et C_1(O_1, O_2) dans ces différents types, le nombre de fréquences propres de chaque type pour les différentes catégories de vibrations, enfin les règles de sélection pour l'effet Raman et l'infrarouge; les coefficients du tenseur de polarisabilité dérivé et les moments figurant dans le tableau sont ceux qui sont permis dans le type de vibration correspondant.

Tableau XXVIII

Type	σ_X	σ_Y	σ_Z	i	Degrés de liberté		Total	Externes		Internes	Raman	I. R.
					C_s	C_1		c. de g.	librations			
A_{1g}	s	s	s	s	2(XZ)	3	11	4	1	6	ε_{ii}	I
A_{1u}	a	a	a	a	1(Y)	3	7	2	2	3	I	I
B_{1g}	a	a	s	s	1(Y)	3	7	2	2	3	ε_{XY}	I
B_{1u}	s	s	a	a	2(XZ)	3	11-1(T_Z)	4-1	1	6	I	M_Z
B_{2g}	a	s	a	s	2(XZ)	3	11	4	1	6	ε_{ZX}	I
B_{2u}	s	a	s	a	1(Y)	3	7-1(T_Y)	2-1	2	3	I	M_Y
B_{3g}	s	a	a	s	1(Y)	3	7	2	2	3	ε_{YZ}	I
B_{3u}	a	s	s	a	2(XZ)	3	11-1(T_X)	4-1	1	6	I	M_X

3. Vibrations externes. — Les vibrations pour chacun des types de symétrie sont dénombrées dans le tableau XXVIII. Douze vibrations des centres de gravité sont actives en effet Raman, ainsi que six vibrations formées de librations des ions SO_4. Ces dernières, si elles se réduisent effectivement à des librations, ne doivent provoquer qu'une

variation négligeable de la polarisabilité ; en effet, l'ellipsoïde de polarisabilité de l'ion SO_4 libre est une sphère.

Sept vibrations des centres de gravité sont actives en infrarouge. Parmi ces vibrations, il doit s'en trouver trois (une de chacun des types actifs en infrarouge) qui se distinguent nettement des autres : ce sont les antitranslations V_X, V_Y et V_Z (ions SO_4 et ions Ca vibrant en sens inverse) ; il doit leur correspondre des maxima infrarouges intenses et de fréquences assez élevées. Quatre librations, d'autre part, sont actives en infrarouge ; nous devons nous attendre à ce que les fréquences de ces vibrations soient plus basses et surtout les moments développés plus faibles.

4. Vibrations internes. — L'étude des vibrations internes des ions SO_4 dans les sulfates orthorhombiques est plus compliquée que celle des vibrations des ions CO_3 dans les carbonates rhomboédriques ou orthorhombiques. Dans la barytine, ainsi que nous venons de le voir, les axes binaires de l'ion SO_4, Ou, Ov, Ow ne coïncident pas avec les axes du cristal ; seul le plan de symétrie σ_Y du cristal coïncide avec un plan de symétrie de l'ion. Nous devrons calculer les coordonnées normales relatives aux différentes vibrations simples résultant des cessations de dégénérescence en fonction des coordonnées normales que l'on prend d'ordinaire pour décrire la vibration dégénérée, et faire subir aux tenseurs de polarisabilité la transformation correspondante. Nous devrons ensuite faire subir un changement d'axes à ces tenseurs pour les rapporter aux axes du cristal. Nous nous contenterons de calculer les intensités relatives des raies d'un même ensemble à l'approximation d'ordre zéro, c'est-à-dire que nous supposerons que les vibrations et les variations de polarisabilité de l'ion SO_4 dans le cristal sont ce qu'elles étaient dans l'ion libre, tout en supposant les cessations de dégénérescence et les couplages suffisants pour que toutes les raies qui doivent en résulter soient séparées.

Les simples considérations de symétrie montrent que l'ion SO_4 de symétrie C_s doit posséder six vibrations $s(\sigma_Y)$ et trois vibrations $a(\sigma_Y)$. Par couplage dans le cristal, une vibration $s(\sigma_Y)$ donne quatre vibrations d'ensemble de la maille, de types A_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{3u} ; une vibration $a(\sigma_Y)$ donne quatre vibrations de types A_{1u}, B_{1g}, B_{2u}, B_{3g}.

On voit, sur le tableau XXIX, p. 81, la symétrie des vibrations simples provenant d'une vibration ν_i de l'ion libre et les types des vibrations de la maille qui résultent du couplage de ces vibrations simples (Pour les vibrations ν_1, ν_2 et ν_3, seules sont indiquées les vibrations de la maille actives en effet Raman, car l'absorption infrarouge n'a pas été étudiée en lumière polarisée).

Calculons maintenant, pour l'effet Raman puis pour l'infrarouge, les intensités relatives des raies d'un même ensemble E_i.

Effet Raman : Vibrations de l'ensemble E_1. — Elles proviennent du couplage de l'oscillation simple totalement symétrique ν_1 de l'ion. Le tenseur relatif à la vibration simple correspondante de l'ion libre a la forme donnée en (IV,1), p. 66.

Par couplage, on obtient pour les vibrations d'ensemble, actives en effet Raman, A_{1g} (totalement symétrique) et B_{2g}, les tenseurs :

$$(V,1) \quad 4c \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \text{ pour } A_{1g} \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \text{ pour } B_{2g}$$

Seule la vibration de type A_{1g} apparaît théoriquement, avec une intensité constante pour toute orientation du cristal.

Vibrations de l'ensemble E_2. — Elles proviennent du couplage entre les ions de la maille des deux vibrations simples provenant de la vibration dégénérée double ν_2 de l'ion libre. L'ion garde un plan de symétrie, le plan σ_Y ; comme ce plan passe par deux des axes ternaires par rapport auxquels la vibration est doublement dégénérée, celle-ci se décompose en une vibration simple symétrique et une vibration simple antisymétrique par rapport à ce plan. La couple de coordonnées choisie pour déterminer les règles de sélection [13] dépend d'un paramètre arbitraire. Nous pourrons donc supposer qu'elle a été choisie de façon que l'une des coordonnées normales, q', soit relative à la vibration symétrique, l'autre, q'', relative à la vibration antisymétrique par rapport à σ_Y.

Rapportés aux axes $Ouvw$, axes binaires de l'ion SO_4, les deux tenseurs $[T]' = \left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0$ et $[T]'' = \left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0$ ont, avec des coordonnées normales q' et q'' quelconques, la forme donnée en (IV,2).

Rapportons ces tenseurs aux axes du cristal OXYZ par un simple changement d'axes ayant le tableau XXVII pour tableau des cosinus directeurs, et exprimons que la coordonnée q' est relative à une vibration $s(\sigma_Y)$, la coordonnée q'' à une vibration $a(\sigma_Y)$. On obtient :

$$[T]' = 2a \begin{vmatrix} \cos^2\alpha - 2\sin^2\alpha & 0 & 3\sin\alpha\cos\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ 3\sin\alpha\cos\alpha & 0 & \sin^2\alpha - 2\cos^2\alpha \end{vmatrix}$$

$$[T]'' = 2a \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{3}\cos\alpha & 0 \\ \sqrt{3}\cos\alpha & 0 & \sqrt{3}\sin\alpha \\ 0 & \sqrt{3}\sin\alpha & 0 \end{vmatrix}$$

Ces tenseurs sont relatifs aux vibrations simples d'un ion SO_4. On en déduit les tenseurs relatifs aux quatre vibrations de l'ensemble F_2 permises en effet Raman et les intensités théoriques des raies résultant de ces vibrations. Ces intensités sont données en fonction de l'angle α, dans le tableau XXIX.

Exprimons numériquement ces valeurs. Nous avons vu (p. 68) que l'angle α était déterminé avec une assez mauvaise précision. Pour $\alpha = 10^0$ nous trouvons pour les intensités relatives les valeurs suivantes :

(V,2)

Raie A_{1g}	$\varepsilon^2_{XX} = 0{,}83$ (cas 2 et 4)	$\varepsilon^2_{YY} = 1$ (cas 1 et 3)	$\varepsilon^2_{ZZ} = 3{,}65$ (cas 5 et 6)
Raie B_{2g}	$\varepsilon^2_{ZX} = 0{,}26$		
Raie B_{1g}	$\varepsilon^2_{XY} = 2{,}91$		
Raie B_{3g}	$\varepsilon^2_{YZ} = 0{,}09$		

Les courbes de la figure 20 montrent comment varient ces intensités en fonction de l'angle α, celui-ci étant compris entre 0° et 20°.

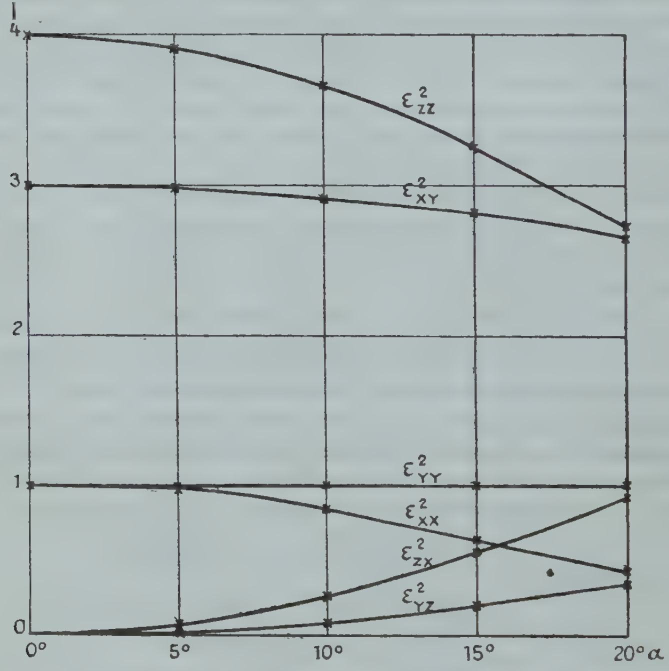


Fig. 20. — Intensités relatives des raies de Raman de l'ensemble E_2 en fonction de l'angle α fixant la position de l'ion SO_4 dans le cristal.

Vibrations des ensembles E_3 et E_4. — Le traitement théorique de ces deux ensembles est le même. Chacun d'eux comprend les vibrations d'ensemble de la maille provenant de couplages des trois vibrations simples correspondant à une vibration triplement dégénérée de l'ion libre.

Ce cas est plus compliqué que le précédent, car nous devons faire un changement de coordonnées normales. En effet, d'une part les vibrations simples résultant de la cessation de dégénérescence étant l'une $a(\sigma_Y)$, les deux autres $s(\sigma_Y)$, les coordonnées normales choisies devront être, l'une q_1, antisymétrique, les deux autres, q_2 et q_3, symétriques par rapport au plan ; d'autre part, les coordonnées normales qui ont servi [13] à trouver les règles de sélection des vibrations triplement dégénérées, que nous appelons q', q'', q''', ont les symétries suivantes :

$$q' : s(C_2^u)a(C_2^v)a(C_2^w) \; ; \quad q'' : a(C_2^u)s(C_2^v)a(C_2^w) \; ; \quad q''' : a(C_2^u)a(C_2^v)s(C_2^w),$$

les symboles C_2^u, C_2^v, C_2^w désignant les trois axes binaires de l'ion SO_4 de directions Ou, Ov, Ow. Il nous faut donc passer des coordonnées q', q'', q''', aux coordonnées q_1, q_2, q_3, par une transformation orthogonale.

Soit :

$$\text{(V,3)} \qquad \left\{ \begin{aligned} q_1 &= \alpha_1' q' + \alpha_1'' q'' + \alpha_1''' q''' \\ q_2 &= \alpha_2' q' + \alpha_2'' q'' + \alpha_2''' q''' \\ q_3 &= \alpha_3' q' + \alpha_3'' q'' + \alpha_3''' q''' \end{aligned} \right.$$

cette transformation, et :

$$\text{(V,4)} \qquad \left\{ \begin{aligned} q' &= \alpha_1' q_1 + \alpha_2' q_2 + \alpha_3' q_3 \\ q'' &= \alpha_1'' q_1 + \alpha_2'' q_2 + \alpha_3'' q_3 \\ q''' &= \alpha_1''' q_1 + \alpha_2''' q_2 + \alpha_3''' q_3 \end{aligned} \right.$$

la transformation inverse.

En formant l'expression la plus générale des déplacements des atomes d'une même famille (par exemple les quatre atomes d'oxygène) dans une vibration triplement dégénérée en fonction des anciennes coordonnées, c'est-à-dire q', q'' et q''' ; puis en remplaçant ces coordonnées en fonction de q_1 qui varie seule dans un mouvement $a(\sigma_Y)$; en exprimant que les déplacements des atomes sont alors antisymétriques par rapport au plan σ_Y, on obtient des relations qui conduisent aux égalités :

$$\alpha_1' = 0 \qquad \alpha_1'' = \alpha_1'''.$$

En opérant de même pour les mouvements $s(\sigma_Y)$ et les coordonnées q_2 et q_3 on obtient :

$$\alpha_i'' = -\alpha_i''' \qquad \alpha_i' \text{ quelconque, avec } i = 2,3$$

d'où en remplaçant dans (V,3) et en normalisant les coefficients :

$$(V,5) \quad \begin{cases} q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q'' + q''') \\ q_2 = \cos\theta q' - \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}(q'' - q''') \\ q_3 = \sin\theta q' + \frac{\cos\theta}{\sqrt{2}}(q'' - q'''). \end{cases}$$

On voit que cette transformation dépend d'un paramètre, θ, qui se trouve dans l'expression des deux coordonnées normales symétriques par rapport au plan. En effet, la façon dont cesse la dégénérescence dans ce plan n'est pas fixée par les conditions de symétrie.

La transformation inverse est :

$$(V,6) \quad \begin{cases} q' = \cos\theta q_2 + \sin\theta q_3 \\ q'' = \frac{1}{\sqrt{2}}[q_1 - (\sin\theta q_2 - \cos\theta q_3)] \\ q''' = \frac{1}{\sqrt{2}}[q_1 + (\sin\theta q_2 - \cos\theta q_3)] \end{cases}$$

Nous aurions pu trouver ce résultat en utilisant une représentation géométrique. Cependant ces raisonnements géométriques ont un caractère moins grand de généralité puisqu'ils ne peuvent s'appliquer qu'à des vibrations actives en infrarouge, comme le sont les vibrations triplement dégénérées que nous étudions.

On convient de représenter la coordonnée normale relative à une vibration propre par un vecteur de longueur unité ayant la direction du moment électrique infrarouge de la vibration correspondante. Ainsi, une vibration antisymétrique par rapport à un plan a son vecteur coordonnée normale perpendiculaire à ce plan, une vibration symétrique par rapport à un plan a son vecteur contenu dans ce plan ; une vibration $s(C_2^u)a(C_2^v)a(C_2^w)$, à laquelle correspond la coordonnée normale q', a son vecteur coordonnée normale $\vec{q'}$ dirigé suivant Ou. Les transformations de coordonnées normales sont alors représentées par des transformations orthogonales de vecteurs dans l'espace.

Les trois vecteurs $\vec{q'}$, $\vec{q''}$, $\vec{q'''}$ sont donc dirigés suivant les trois axes Ou, Ov, Ow de l'ion SO_4. Il faut les transformer en trois vecteurs, l'un $\vec{q'}$, $a(\sigma_Y)$, perpendiculaire au plan σ_Y, les deux autres, $\vec{q_2}$ et $\vec{q_3}$, $s(\sigma_Y)$, situés dans ce plan.

Le vecteur $\vec{q'}$ dirigé suivant Ou est déjà situé dans le plan σ_Y

(fig. 21, *b*). Il faut d'abord que nous transformions les vecteurs $\vec{q}''$ et $\vec{q}'''$ (fig. 21, *a*) en deux vecteurs dirigés l'un, $\vec{q}_1$, suivant OY, l'autre, $\vec{q}_{(s)}$, perpendiculairement à OY suivant ov'.

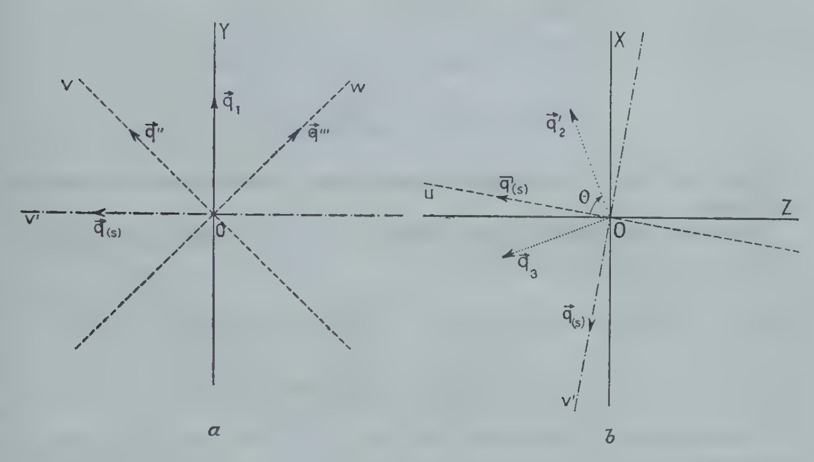


Fig. 21. — Changement de coordonnées normales pour la vibration triplement dégénérée : $\vec{q}', \vec{q}'', \vec{q}''' \rightarrow \vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3$.

Un vecteur unité dirigé suivant OY s'exprime en fonction de $\vec{q}''$ et $\vec{q}'''$ par :

$$\vec{q}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}'' + \vec{q}'''),$$

un vecteur unité dirigé suivant ov' par :

$$\vec{q}_{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}'' - \vec{q}''').$$

Nous avons donc trois vecteurs répondant à la question :

$$\vec{q}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}'' + \vec{q}''')$$

$$\vec{q}'_{(s)} = \vec{q}' \qquad \vec{q}_{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{q}'' - \vec{q}''').$$

Mais une transformation orthogonale quelconque des vecteurs $\vec{q'}_{(s)}$ et $\vec{q}_{(s)}$ donne deux vecteurs, $\vec{q}_2$ et $\vec{q}_3$, situés aussi dans le plan σ_{I} (voir fig. 21, *b*). La solution la plus générale est donc :

$$
(\mathrm{V},7) \qquad \left\{
\begin{aligned}
\vec{q}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{q''} + \vec{q'''}) \\
\vec{q}_2 &= \cos\theta\,\vec{q'} - \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}(\vec{q''} - \vec{q'''}) \\
\vec{q}_3 &= \sin\theta\,\vec{q'} + \frac{\cos\theta}{\sqrt{2}}(\vec{q''} - \vec{q'''}).
\end{aligned}
\right.
$$

Nous trouvons ainsi une représentation géométrique du résultat précédent.

Cherchons maintenant quels tenseurs correspondent aux coordonnées q_1, q_2 et q_3 ; nous avons :

$$
(\mathrm{V},8) \qquad [\mathrm{T}] = [\mathrm{T}]_0 + \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'}\right)_0 q' + \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q''}\right)_0 q'' + \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'''}\right)_0 q'''
$$

$$
(\mathrm{V},9) \qquad [\mathrm{T}] = [\mathrm{T}]_0 + \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_1}\right)_0 q_1 + \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_2}\right)_0 q_2 + \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_3}\right)_0 q_3.
$$

En développant (V,8) à l'aide de (V,6) et en identifiant avec (V,9) on trouve :

$$
(\mathrm{V},10) \qquad \left\{
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_1}\right)_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q''}\right)_0 + \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'''}\right)_0\right] \\
\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_2}\right)_0 &= \cos\theta\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'}\right)_0 - \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}\left[\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q''}\right)_0 - \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'''}\right)_0\right] \\
\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_3}\right)_0 &= \sin\theta\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'}\right)_0 + \frac{\cos\theta}{\sqrt{2}}\left[\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q''}\right)_0 - \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'''}\right)_0\right].
\end{aligned}
\right.
$$

En donnant aux tenseurs du second membre leur valeur (IV,3), on obtient :

$$
(\mathrm{V},11) \qquad \left\{
\begin{aligned}
[\mathrm{T}]^{(1)} &= \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_1}\right)_0 = \frac{d}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \\
[\mathrm{T}]^{(2)} &= \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_2}\right)_0 = \frac{d}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 0 & \sin\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta\sqrt{2} \\ -\sin\theta & \cos\theta\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix} \\
[\mathrm{T}]^{(3)} &= \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q_3}\right)_0 = \frac{d}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 0 & -\cos\theta & \cos\theta \\ -\cos\theta & 0 & \sin\theta\sqrt{2} \\ \cos\theta & \sin\theta\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}
\end{aligned}
\right.
$$

Ces tenseurs sont relatifs aux axes O*uvw* de l'ion ; par un changement d'axes (tableau XXVII) on les exprime relativement aux axes OXYZ ;

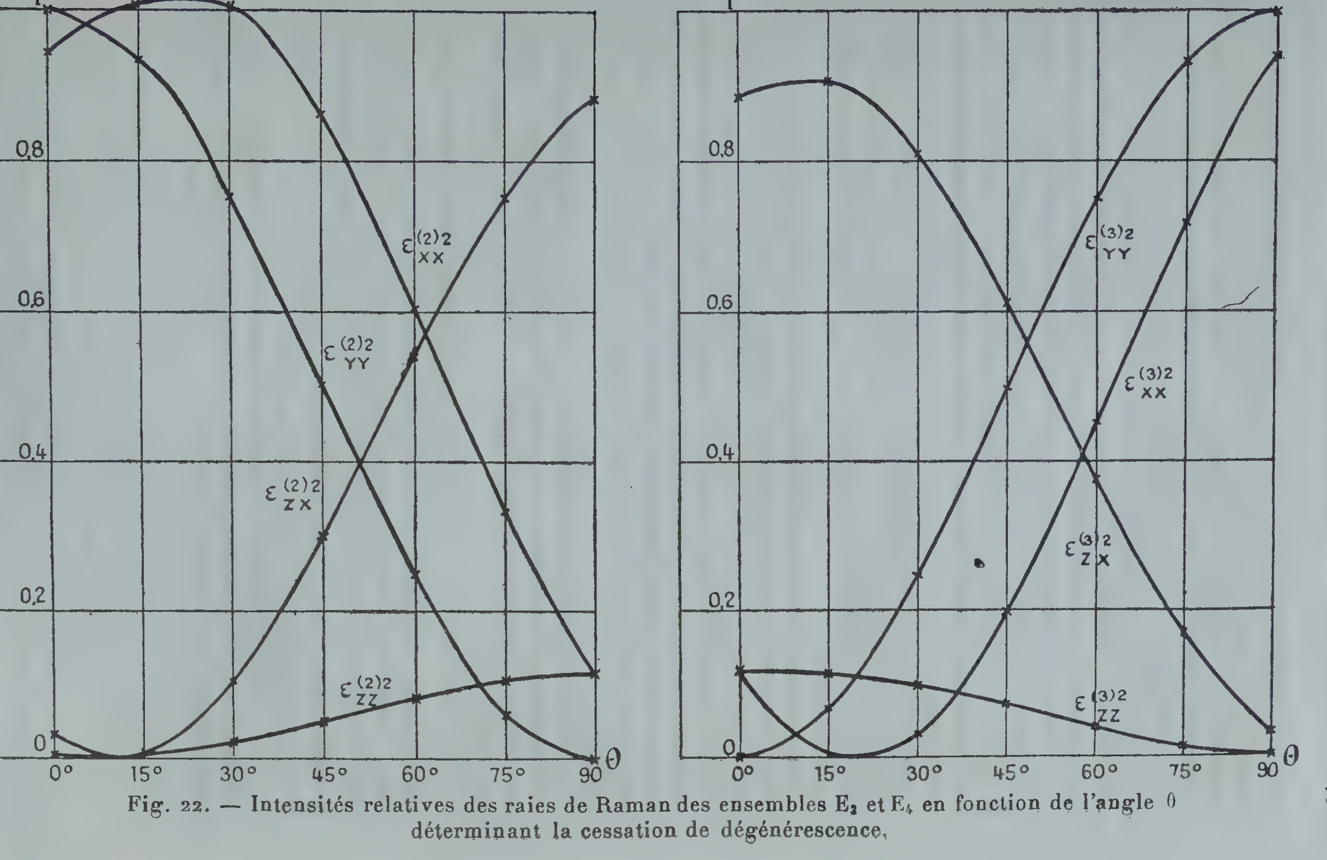


Fig. 22. — Intensités relatives des raies de Raman des ensembles E_3 et E_4 en fonction de l'angle θ déterminant la cessation de dégénérescence.

puis, on obtient les tenseurs relatifs aux vibrations de l'ensemble de la maille à partir des tenseurs relatifs à chacune des coordonnées normales q_1, q_2 et q_3. On en déduit les intensités des raies de Raman correspondantes. Ces intensités sont données dans le tableau XXIX.

En remplaçant α par la valeur $\alpha = 10°$, on obtient ces intensités en fonction du seul angle θ, qui détermine la façon dont se fait la cessation de dégénérescence. Les courbes de la figure 22 représentent ces intensités en fonction de θ, dans l'intervalle compris entre 0° et 90°. Pour θ compris entre 90° et 180°, on retrouve les mêmes valeurs des intensités, les indices 2 et 3 étant échangés, et entre 180° et 360° on retrouve les mêmes valeurs qu'entre 0° et 180°. Cela tient au fait que seule la direction et non le sens des coordonnées normales intervient.

Infrarouge. — A l'approximation d'ordre zéro, seules les vibrations des ensembles E_3 et E_4 doivent produire une absorption infrarouge, puisque seules les vibrations ν_3 et ν_4 de l'ion libre sont actives en infrarouge.

Les moments électriques développés dans une vibration dégénérée triple sont trois moments perpendiculaires entre eux, et de même amplitude, soit A, chacun d'eux étant relatif à une des trois coordonnées normales d'un ensemble quelconque représentant la vibration, par exemple les coordonnées normales q_1, q_2 et q_3, qui représentent chacune une des trois vibrations simples en lesquelles se décompose dans le cristal une vibration triplement dégénérée de l'ion SO_4.

Le moment relatif à la coordonnée q_1, $a(\sigma_Y)$, est dirigé suivant OY. Par couplage, la vibration $a(\sigma_Y)$ donne naissance à une seule vibration d'ensemble active de type $B_{2u}(M_Y)$. Le carré du moment est proportionnel à A^2.

Les moments relatifs à q_2 et q_3, $s(\sigma_Y)$, sont dirigés dans le plan ZOX suivant les directions de $\vec{q_2}$ et $\vec{q_3}$ (voir fig. 21, *b*). Chacune des deux vibrations simples donne par couplage deux vibrations de types $B_{1u}(M_Z)$ et $B_{3u}(M_X)$. Les moments correspondants s'obtiennent par projection des moments dirigés suivants $\vec{q_2}$ et $\vec{q_3}$ sur les axes OX et OZ. Leur intensité dépend donc de θ.

Les intensités relatives des raies d'absorption infrarouge, à l'approximation d'ordre zéro, pour l'ensemble E_4 se trouvent dans le tableau XXIX où l'on a fait $A = 1$.

Tableau XXIX

Résultats théoriques				Résultats expérimentaux			
		Maille		Barytine		Célestine	
Ion libre	Ion dans la maille	Type	Intensités relatives	Raman	I. R.	Raman	I. R.
ν_2	$s(\sigma_Y)$, (q')	A_{1g}	$\varepsilon^2_{XX} = (\cos^2\alpha - 2\sin^2\alpha)^2$ (cas 2 et 4) $\varepsilon^2_{YY} = 1$ (cas 1 et 3) $\varepsilon^2_{ZZ} = (\sin^2\alpha - 2\cos^2\alpha)^2$ (cas 5 et 6)	453		453	
		B_{2g}	$\varepsilon^2_{ZX} = 9\sin^2\alpha\cos^2\alpha$	453		453	
	$a(\sigma_Y)$, (q'')	B_{1g}	$\varepsilon^2_{XY} = 3\cos^2\alpha$	462		458	
		B_{3g}	$\varepsilon^2_{YZ} = 3\sin^2\alpha$	—		—	
	$a(\sigma_Y)$, (q_1)	B_{1g}	$\varepsilon^{(1)2}_{XY} = \sin^2\alpha$	—		—	
		B_{3g}	$\varepsilon^{(1)2}_{YZ} = \cos^2\alpha$	622		624	
ν_3	$s(\sigma_Y)$, (q_3)	A_{1g}	$\varepsilon^{(3)2}_{XX} = (\cos\theta\sin 2\alpha - \sin\theta\cos^2\alpha)^2$ $\varepsilon^{(3)2}_{YY} = \sin^2\theta$ $\varepsilon^{(3)2}_{ZZ} = (-\cos\theta\sin 2\alpha - \sin\theta\sin^2\alpha)^2$	622		617	
		B_{2g}	$\varepsilon^{(3)2}_{ZX} = (-\cos\theta\cos 2\alpha - \frac{1}{2}\sin\theta\sin 2\alpha)^2$	—		—	
	$s(\sigma_Y)$, (q_2)	A_{1g}	$\varepsilon^{(2)2}_{XX} = (-\sin\theta\sin 2\alpha - \cos\theta\cos^2\alpha)^2$ $\varepsilon^{(2)2}_{YY} = \cos^2\theta$ $\varepsilon^{(2)2}_{ZZ} = (\sin\theta\sin 2\alpha - \cos\theta\sin^2\alpha)^2$	630		637	
		B_{2g}	$\varepsilon^{(2)2}_{ZX} = (\sin\theta\cos 2\alpha - \frac{1}{2}\cos\theta\sin 2\alpha)^2$	647		656	
ν_1	$s(\sigma_Y)$	A_{1g}	$\varepsilon^2_{XX} = \varepsilon^2_{YY} = \varepsilon^2_{ZZ}$	988		999	
		B_{2g}	$\varepsilon^2_{XY} = 0$	—		—	
ν_4	$a(\sigma_Y)$, (q_1)	B_{1g}	$\varepsilon^{(1)2}_{XY} = \sin^2\alpha$	—		—	
		B_{3g}	$\varepsilon^{(1)2}_{YZ} = \cos^2\alpha$	1 084		1 094	
		A_{1u}	Interdite				
		B_{2u}	$M^2_Y = 1$		1 100		1 105
	$s(\sigma_Y)$, (q_3)	A_{1g}	$\varepsilon^{(3)2}_{XX} = (\cos\theta\sin 2\alpha - \sin\theta\cos^2\alpha)^2$ $\varepsilon^{(3)2}_{YY} = \sin^2\theta$ $\varepsilon^{(3)2}_{ZZ} = (-\cos\theta\sin 2\alpha - \sin\theta\sin^2\alpha)^2$	1 105		1 103	
		B_{2g}	$\varepsilon^{(3)2}_{ZX} = (-\cos\theta\cos 2\alpha - \frac{1}{2}\sin\theta\sin 2\alpha)^2$	1 138		1 159	
		B_{1u}	$M^2_Z = \sin^2(\theta + \alpha)$		1 120		1 130
		B_{3u}	$M^2_X = \cos^2(\theta + \alpha)$		—		—
	$s(\sigma_Y)$, (q_2)	A_{1g}	$\varepsilon^{(2)2}_{XX} = (-\sin\theta\sin 2\alpha - \cos\theta\cos^2\alpha)^2$ $\varepsilon^{(2)2}_{YY} = \cos^2\theta$ $\varepsilon^{(2)2}_{ZZ} = (\sin\theta\sin 2\alpha - \cos\theta\sin^2\alpha)^2$	1 145		1 159	
		B_{2g}	$\varepsilon^{(2)2}_{ZX} = (\sin\theta\cos 2\alpha - \frac{1}{2}\cos\theta\sin 2\alpha)^2$	1 167		1 185	
		B_{1u}	$M^2_Z = \cos^2(\theta + \alpha)$		—		—
		B_{3u}	$M^2_X = \sin^2(\theta + \alpha)$		1 205		1 195

Résultats expérimentaux

Le cristal utilisé provenait de Djelfa (Algérie).

5. **Effet Raman.** — Les résultats sont donnés dans le tableau XXX.

Tableau XXX

Fréquences en cm^{-1}	Intensités relatives			Polarisation						Types	Ensembles
	ε^2_{XX} Cas 2 et 4	ε^2_{YY} Cas 1 et 3	ε^2_{ZZ} Cas 5 et 6	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6		
67	—	*f*	—	o	—	o	—	—	—	A_{1g}	
77	—	*m*	*m*	o	—	o	—	o	o	A_{1g}	
92		*f*		∞	—	∞	o	∞	o	B_{2g}	
131	—	*f*	—	o ?	—	o	—	—	—	A_{1g} ?	
149		*f*	—	∞	—	o	—	o	—	B_{3g}	
193		*m*		∞	∞	∞	o	∞	o	B_{2g}	
	f	—	—	—	o	—	—	—	—	A_{1g} ?	
453	0,3	0,4	1,4	o	o	o	—	o	—	A_{1g}	
		0,1		∞	∞	∞	—	∞	—	B_{2g}	E_2
462,5		1		o	o	∞	∞	∞	∞	B_{1g}	
622,5		0,1		∞	∞	o	∞	o	∞	B_{3g}	
	0,09	0,3	0,09	o	o		o		o	A_{1g}	E_3
630	0,15	0,07	o	o	o	o	o	—	—	A_{1g}	
647		0,15		∞	∞	∞	o	∞	o	B_{2g}	
988	4,5	4,5	8	0,035	0,02	0,03	0,04	0,01	0,01	A_{1g}	E_1
1 084		0,05		∞	∞		∞		∞	B_{3g}	
1 086,5	0,04	—	—	—	o	o	o	o	—	A_{1g}	
1.105	0,02	0,02	0,2	o	o	o	o	o	o	A_{1g}	
1 108		0,01		∞	∞	∞		∞		B_{2g}	E_4
1 138		0,2		∞	∞	∞		∞		B_{2g}	
1 145	0,4	0,03	0,03	o	o	o	o	o	o	A_{1g}	
1 167		0,15		∞	∞	∞	o	∞	o	B_{2g}	

Les trois colonnes avec trois coefficients différents ε^2_{XX}, ε^2_{YY}, ε^2_{ZZ} ne sont nécessaires que pour les raies de type A_{1g}, dont l'intensité varie ; pour les autres types, leur intensité, constante, est donnée dans la colonne du milieu.

Les intensités sont mesurées, pour les vibrations internes, relativement à celle de la raie 462,5 cm^{-1}.

Les raies suivent les lois de polarisation et d'intensité des cristaux orthorhombiques, ce qui permet de déterminer sans ambiguïté leur type de symétrie.

Les raies situées dans le spectre à 1 086,5 et 1 108 cm^{-1} sont des raies satellites des raies 1 145 et 1 167 cm^{-1}. Elles n'apparaissent pas dans le spectre excité par la raie du mercure de longueur d'onde 4 047 Å.

Je retrouve toutes les raies signalées par Rasetti [29] dans une étude faite sans mesure de polarisation, sauf deux raies, 56,8 et 97,8 cm^{-1}, les plus faibles du spectre de vibrations externes.

Balakrishnan [1] a étudié l'effet Raman sur un cristal de barytine dont les faces, parallèles aux clivages *p* et *m*, sont différentes des plans de symétrie de l'ellipsoïde des indices. La classification des raies, en symétriques (A_{1g}) et antisymétriques (B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}), qu'il tire de cette étude, n'a aucune valeur.

La correspondance entre les fréquences de vibrations internes est la suivante :

Balakrishnan	452	458	614	620	638	650	989	1 038	1 082	1 088	1 095	1 109		1 136	1 142	1 158	1 170
Couture	453	462,5		622,5	630	647	988		1 084	1 086,5 sat.		1 105	1 108 sat.	1 138	1 145		1 167

Les deux raies à 614 et 620 cm^{-1} que Balakrishnan trouve sur des spectres différents doivent correspondre toutes deux à la raie double que je trouve à 622,5 cm^{-1}.

Les deux raies à 1 038 et 1 095 cm^{-1} sont douteuses puisqu'elles n'apparaissent que sur un seul des neuf clichés de Balakrishnan.

Les deux raies 1 088 et 1 109 cm^{-1} peuvent être des satellites dues aux raies secondaires du mercure. Je les trouve à 1 086,5 et 1 108 cm^{-1} ; à moins que la raie 1 109 cm^{-1} ne corresponde à la raie que je trouve à 1 105 cm^{-1}.

Je n'ai pu retrouver la raie 1 058 cm^{-1}, qui pourtant apparaît assez fortement sur trois spectres de Balakrishnan.

6. **Infrarouge.** — Les sulfates orthorhombiques ont été étudiés dans le domaine des grandes longueurs d'onde par Liebisch et Rubens [20]. Dans le spectre de vibrations internes seule la bande à 9 μ provenant de la vibration ν_4 a été étudiée en lumière polarisée [31]. Les résultats sont donnés dans le tableau XXXI.

TABLEAU XXXI

Direction du moment	Fréquences en cm^{-1}				Types
OZ		103	161	1 120	B_{1u}
OY	(83)		164	1 100 [1]	B_{2u}
OX	(77)	($\sim$ 140)	196	1 205	B_{3u}

[1] La barytine n'a pas été étudiée en lumière polarisée infrarouge avec un moment parallèle à OY. Cependant en lumière naturelle on trouve trois maxima et en lumière polarisée parallèlement à OX et à OZ on retrouve deux d'entre eux (1 205 et 1 120 cm^{-1}); on peut donc attribuer le troisième maximum à un moment parallèle à OY.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

7. Vibrations externes. — Dans les spectres de Raman, les raies de vibrations externes sont faibles et peu nombreuses. Elles sont beaucoup moins intenses que les raies de vibrations internes. On trouve, dans chaque type, moins de raies que la théorie n'en prévoit, même si l'on ne considère que les vibrations des centres de gravité et non les librations.

En infrarouge, les trois forts maxima à 161, à 164 et à 196 cm^{-1} peuvent être attribués respectivement aux trois vibrations d'antitranslation V_Z, V_Y, V_X. Etant donné qu'une seule vibration des centres de gravité de type B_{2u} est active en infrarouge, le maximum de type B_{2u} à 83 cm^{-1} doit être attribué à une libration des ions SO_4, et par analogie on peut attribuer aussi à une libration le maximum à 77 cm^{-1} de type B_{3u}. Les autres maxima à 103 et 140 cm^{-1} peuvent être attribués à des vibrations des centres de gravité permises dans les types B_{1u} et B_{3u}.

8. Vibrations internes. — Pour l'intelligence de ce paragraphe le lecteur devra se reporter au tableau XXIX, p. 81.

EFFET RAMAN. — *Ensemble E_1.* — La raie de type B_{2g}, prévue par les considérations générales de symétrie, mais interdite à l'approximation d'ordre zéro n'apparaît pas. La raie de type A_{1g} au contraire est très forte, elle correspond à la vibration où tous les ions SO_4 exécutent en phase la vibration totalement symétrique. Théoriquement sa polarisation doit être nulle ; les mesures donnent une valeur inférieure à 0,04, plus faible dans les deux derniers cas. Dans l'hypothèse où la symétrie de l'ion n'est pas perturbée, l'intensité de cette raie doit

être invariable, $\varepsilon_{XX} = \varepsilon_{YY} = \varepsilon_{ZZ}$. Expérimentalement on trouve $\varepsilon^2_{XX} = \varepsilon_{YY} = 4,5$, $\varepsilon^2_{ZZ} = 8$, donc, dans cette vibration, les variations de la polarisabilité sont équivalentes dans les directions X et Y et diffèrent de celle de la direction OZ.

Ensemble E_2. — On trouve trois raies de types A_{1g}, B_{2g}, B_{1g}. Les raies A_{1g} et B_{2g} qui proviennent du couplage de la vibration simple $s(\sigma_Y)$ ont même fréquence et sont séparées par 10 cm^{-1} de la raie de type B_{1g} provenant de la vibration $a(\sigma_Y)$. La raie de type B_{3g} n'apparaît pas.

Dans le tableau XXXII, on a comparé les intensités théoriques de ces raies à l'approximation d'ordre zéro à leurs intensités expérimentales. Celles-ci sont exprimées relativement à l'intensité de la raie A_{1g} dans les cas 1 et 3, prise arbitrairement égale à un, afin de rendre la comparaison plus directe.

Tableau XXXII

Type de la raie	B_{3g}	B_{2g}	A_{1g} (Cas 2 et 4)	A_{1g} (Cas 1 et 3)	B_{1g}	A_{1g} (Cas 5 et 6)
Coefficients du tenseur	ε^2_{YZ}	ε^2_{ZX}	ε^2_{XX}	ε^2_{YY}	ε^2_{XY}	ε^2_{ZZ}
Valeurs théoriques (p. 74) . . .	0,09	0,26	0,83	[1]	2,91	3,65
Valeurs expérimentales	—	0,3	0,7	[1]	2,5	3,4

On voit que l'accord est très bon. Les valeurs expérimentales de ε^2_{XX}, ε^2_{XY}, ε^2_{ZZ} sont inférieures aux valeurs calculées, celle de ε^2_{ZX} légèrement supérieure. Les valeurs théoriques ont été calculées en prenant $\alpha = 10^o$. On voit sur la figure 20 que l'accord serait encore meilleur avec un angle α un peu supérieur à 10° et voisin de 13°.

Ces résultats justifient la méthode théorique employée. Ils montrent que dans les vibrations de l'ensemble E_2 les variations de polarisabilité des ions SO_4 sont voisines de ce qu'elles sont dans l'ion libre (On met cependant en évidence une cessation de dégénérescence produisant une différence de fréquence de 10 cm^{-1}). Pour les vibrations du cristal, on explique ainsi que la raie de type B_{3g} n'apparaisse pas, que la raie de type B_{2g} soit d'intensité faible et l'on rend compte de toutes les valeurs relatives des intensités des raies de types A_{1g} et B_{1g}.

Ensemble E_3. — On trouve dans le spectre quatre raies au lieu des six raies prévues par les simples considérations de symétrie. Il manque une raie de type B_{1g} et une raie de type B_{2g} .L'absence de la raie B_{1g} peut s'expliquer tout de suite, car son intensité est proportion-

nelle à $\sin^2 \alpha = 0{,}03$ (de même que celle de la raie de type B_{3g} de l'ensemble E_2 qui manque aussi).

Pour l'ensemble des raies, on voit à l'aide des courbes de la figure 22 qu'aucune valeur de l'angle θ, qui fixe la façon dont se fait la cessation de dégénérescence dans le plan σ_Y, ne donne pour les intensités relatives, des valeurs théoriques en accord avec tous les résultats expérimentaux.

La variation, suivant les différents cas, des intensités des deux raies de type A_{1g} conduit à attribuer la coordonnée q_3 à la vibration simple de l'ion donnant par couplage la vibration A_{1g} 622 cm^{-1}, et la coordonnée q_2 à celle qui donne par couplage la vibration A_{1g} 630 cm^{-1}. La valeur de θ qui s'accorde alors le mieux avec l'ensemble des résultats expérimentaux est $\theta = 60°$. Le tableau XXXIII contient les valeurs théoriques des intensités des raies en supposant $\theta = 60°$ et les intensités relatives expérimentales exprimées de façon que la somme de toutes les intensités théoriques d'une part, expérimentales de l'autre, soient égales.

Tableau XXXIII

Type de la vibration.	B_{3g}	$A_{1g}^{(3)}$ (Cas 1 et 3)	$A_{1g}^{(2)}$ (Cas 2 et 4)	$B_{2g}^{(2)}$	$A_{1g}^{(3)}$ (Cas 2 et 4)	$B_{2g}^{(3)}$	$A_{1g}^{(2)}$ (Cas 1 et 3)	$A_{1g}^{(2)}$ (Cas 5 et 6)	$A_{1g}^{(3)}$ (Cas 5 et 6)	B_{1g}
Coefficients du tenseur	ε_{YZ}^{2}	$\varepsilon_{YY}^{(3)2}$	$\varepsilon_{XX}^{(2)2}$	$\varepsilon_{ZX}^{(2)2}$	$\varepsilon_{XX}^{(3)2}$	$\varepsilon_{ZX}^{(3)2}$	$\varepsilon_{YY}^{(2)2}$	$\varepsilon_{ZZ}^{(2)2}$	$\varepsilon_{ZZ}^{(3)2}$	ε_{XY}^{2}
Valeurs théoriques.	0,97	0,75	0,61	0,53	0,45	0,38	0,25	0,08	0,04	0,03
Valeurs expérimentales	0,55	1,2	0,6	0,7	0,4	—	0,3	—	0,4	—

L'accord n'est pas mauvais, sauf pour les coefficients $\varepsilon_{YY}^{(3)}$ et ε_{YZ} assez différents de leur valeur théorique et les coefficients $\varepsilon_{ZX}^{(3)}$ et $\varepsilon_{ZZ}^{(3)}$ qui sont d'un ordre de grandeur tout à fait différent de celui de leur valeur théorique.

En effet $\varepsilon_{ZX}^{(3)}$ est relatif à la raie de type B_{2g} qui manque dans le spectre et $\varepsilon_{ZZ}^{(3)}$ est relatif à la raie de type A_{1g} 622 cm^{-1} qui apparaît nettement dans les cas 5 et 6 alors que sa valeur théorique est très petite (quel que soit d'ailleurs l'angle θ).

Cherchons la signification physique de l'angle θ. Nous avons vu, p. 76 et fig. 21, que θ détermine la façon dont se fait la cessation de dégénérescence dans le plan σ_Y ; il détermine la direction des vecteurs, $\vec{q_2}$ et $\vec{q_3}$, représentant les coordonnées normales relatives aux deux vibrations simples.

L'ion SO_4 supposé non perturbé possède un plan de symétrie perpendiculaire à σ_Y et passant par Ou. Nous avons vu (p. 70) que ce plan est encore un plan de symétrie grossièrement approché pour l'entourage de l'ion SO_4. Si l'ion gardait ce plan pour plan de symétrie — sa symétrie serait alors $C_{2v}(2mm)$ —, l'un des vecteurs devrait être perpendiculaire à ce plan et correspondrait à une vibration antisymétrique par rapport à ce plan, l'autre vecteur devrait être contenu dans ce plan et correspondrait à une vibration symétrique par rapport à ce plan. Mais ceci entraînerait $\theta = 0°$, ou $\theta = 90°$, valeurs qui ne correspondent pas aux résultats expérimentaux. L'étude des vibrations de l'ensemble E_3 montre donc que ce n'est pas la disposition générale de l'entourage de l'ion qui prédomine dans la perturbation qui produit la cessation de dégénérescence. La direction de $\vec{q}_3$, donnée par $\theta = 60°$, est, à trois degrés près, la direction joignant le centre de l'ion $Ba_{II}^{(1)}$ au centre de l'ion SO_4 (voir fig. 19). On est donc tenté de voir dans l'action de l'ion $Ba_{II}^{(1)}$ sur l'ion SO_4 la cause prédominante de la cessation de dégénérescence.

La valeur du coefficient $\varepsilon_{ZZ}^{(3)}$ est anormalement grande, c'est-à-dire que la déformation de l'ellipsoïde de polarisabilité dans la vibration relative à $\vec{q}_3$ est anormalement grande dans une direction voisine de l'axe OZ. Nous avons vu qu'il en était de même pour la vibration A_{1g} de l'ensemble E_1. Devons-nous aussi attribuer ces faits à la grande proximité de l'ion Ba_{II} ?

Ensemble E_4. — On trouve dans le spectre cinq raies au lieu des six raies prévues. La raie de type B_{1g}, dont l'intensité théorique est proportionnelle à $\sin^2 \alpha = 0{,}03$, manque. Les autres raies ont bien les types prévus : $1B_{3g}$, $2A_{1g}$, $2B_{2g}$. La vibration B_{3g} provient de la vibration $a(\sigma_Y)$ de l'ion, une vibration A_{1g} et une vibration B_{2g} de chacune des vibrations $s(\sigma_Y)$ de l'ion ; nous pouvons supposer que deux raies provenant d'une même vibration $s(\sigma_Y)$ de l'ion sont voisines.

Pour les intensités relatives des raies, les résultats expérimentaux sont très différents des résultats théoriques correspondant à l'approximation d'ordre zéro, quelle que soit la valeur attribuée à l'angle θ. Nous en concluons que les variations de la polarisabilité au rythme des vibrations simples — et très probablement ces vibrations elles-mêmes — sont nettement différentes de ce qu'elles sont dans la vibration dégénérée de valence de l'ion non perturbé par le champ cristallin.

INFRAROUGE. — Les seules vibrations étudiées en infrarouge en lumière polarisée sont celles de l'*ensemble* E_4.

On observe trois maxima simples. Le maximum de moment M_Y (type B_{2u}) doit être attribué à la vibration simple $a(\sigma_Y)$ de l'ion. Comme en effet Raman, c'est la vibration de la maille provenant d'un cou-

plage de la vibration $a(\sigma_Y)$ de l'ion qui a la plus faible fréquence (1 084 cm^{-1} en effet Raman et 1 100 cm^{-1} en infrarouge).

Les deux vibrations simples $s(\sigma_Y)$ donnent, par couplages dans la maille, chacune deux vibrations d'ensemble pouvant donner naissance à deux maxima, l'un de type B_{3u}, l'autre de type B_{1u}. Chacun des maxima de types $B_{1u}(M_Z)$ et $B_{3u}(M_X)$ devrait donc être double. Or, on observe des bandes simples. Mais ces faits s'expliquent très bien si l'on considère les valeurs théoriques des intensités relatives des bandes infrarouges données dans le tableau XXIX. En effet pour un angle $(\theta + \alpha)$ voisin de 0° ou de 90°, seuls deux maxima sont d'intensité non négligeable [Cette détermination de θ est peu précise car l'intensité des deux bandes reste négligeable, au voisinage de $\theta + \alpha = 90°$ ou $\theta = 80°$, par exemple pour θ compris entre 60° et 100°].

Les deux maxima expérimentaux correspondent donc à deux vibrations simples différentes de l'ion ce qui s'accorde avec le fait que les fréquences de ces bandes sont très différentes entre elles et respectivement voisines de fréquences de Raman provenant des couplages des deux vibrations simples $s(\sigma_Y)$ de l'ion ; ces raisonnements conduisent à l'attribution des fréquences du tableau XXIX, avec un angle θ compris entre 60° et 100°.

A l'approximation d'ordre zéro, les intensités de ces deux bandes devraient être égales, or la bande relative à M_Z est près de deux fois plus intense que la bande relative à M_X. L'anisotropie de l'entourage d'un ion SO_4 dans les directions OZ et OX apparaît donc nettement.

Remarque. — Considérons, dans le tableau XXXIV, les résultats qui peuvent montrer directement l'anisotropie de l'ion SO_4 dans les trois directions OX, OY, OZ [Indices de réfraction, fréquences des vibrations d'antitranslation et des trois vibrations simples résultant de la cessation de dégénérescence des vibrations dégénérées ν_3 et ν_4 ; nous avons vu que la cessation de dégénérescence est telle que les vibrations simples qui en résultent ont leur coordonnée normale dirigée suivant les axes OY et — à 20° près — OX et OZ].

TABLEAU XXXIV

Directions	OX	OY	OZ
Indices de réfraction	1,6491	1,6381	1,6369
Fréquences des vibrations d'antitranslation	196	164	161
Fréquences des vibrations simples ν_3 (Raman)	630-647	622	622
Fréquences des vibrations simples ν_4 (Raman)	1 145-1 167	1 084	1 105-1 138
(I. R.)	1 205	1 100	1 120

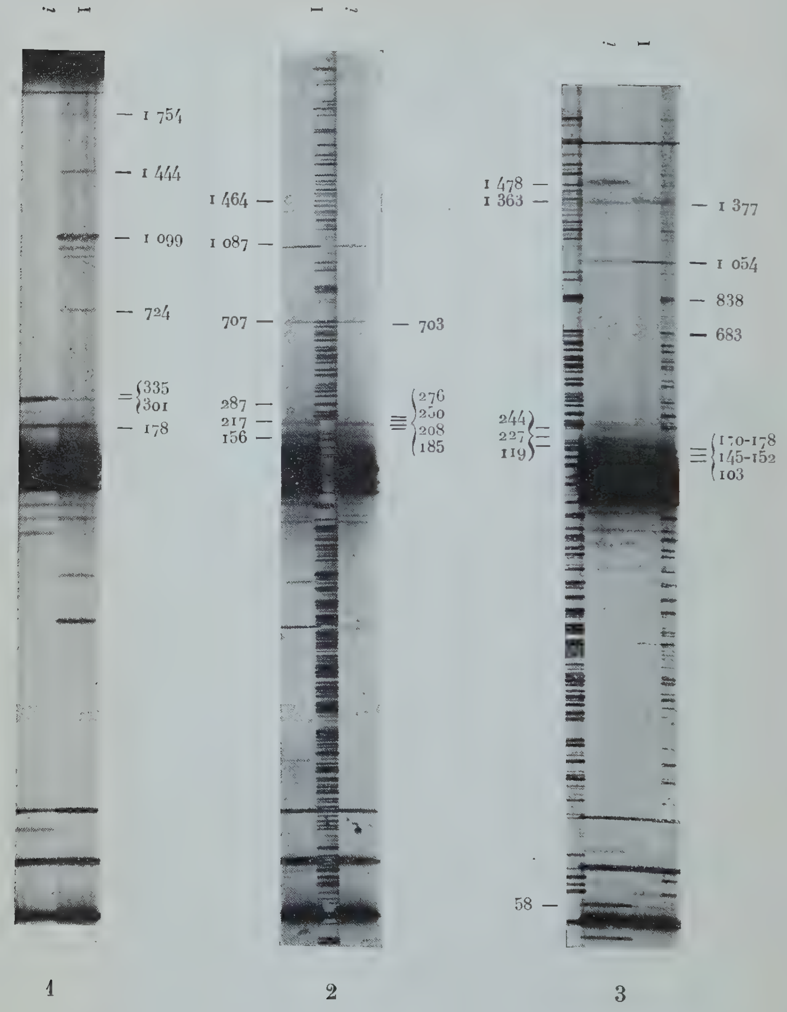


PLANCHE I. — Quelques-uns des spectres obtenus
1. Dolomie cas OZ//*ox*.
2. Aragonite cas 4.
3. Cérusite cas 6.

Annales de Physique
12e Série, t. 2 (Janvier-Février 1947).

PLANCHE II
Mémoire L. COUTURE

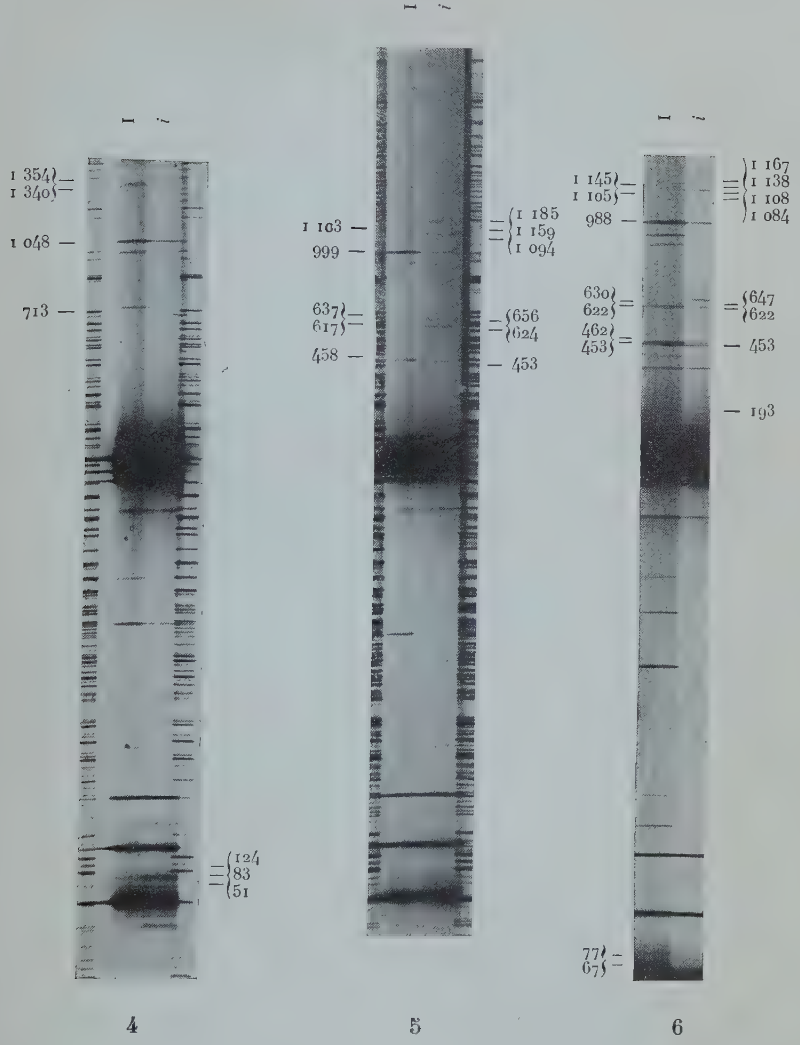


PLANCHE II. — Quelques-uns des spectres obtenus.
4. Nitre cas 2.
5. Célestine cas 1.
6. Barytine cas 1.

MASSON ET Cie, EDITEURS.

Nous observons que ces grandeurs ont des valeurs voisines pour les directions OY et OZ, assez différentes des valeurs pour la direction OX. D'autre part, à l'indice de réfraction le plus élevé (OX) correspondent les fréquences de vibration les plus élevées, ainsi qu'on peut le comprendre, car ces grandeurs sont d'autant plus élevées que l'arrangement des ions est plus compact dans la direction correspondante. Une telle différence, qu'il serait intéressant d'expliquer par la structure, n'est cependant pas mise en évidence par l'étude de l'entourage d'un ion SO_4.

2° Célestine.

Etude théorique

La célestine est isomorphe de la barytine ; les prévisions théoriques sont donc les mêmes que pour la barytine.

Les ions Ba^{++} sont remplacés par des ions Sr^{++} ; leurs rayons respectifs sont Ba^{++} : 1,43 Å ; Sr^{++} : 1,27 Å.

Résultats expérimentaux

Effet Raman. — Les clichés obtenus sont nettement moins bons que ceux de la barytine. Le cristal, bien qu'assez gros et très limpide à l'œil, diffusait la lumière du fond continu de la lampe. Les résultats sont donnés dans le tableau XXXV.

Tableau XXXV

Fréquences	Polarisation						Types	Ensembles
	Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6		
∾ 50	0 ?		0		0		A_{1g}	
∾ 190				0			B_{2g} ou A_{1g}	
∾ 240				∞	0		B_{3g}	
453	∞	∞	0	0	0	0	A_{1g}, B_{2g}	E_2
458	0	0	∞	∞	∞	∞	B_{1g}	
617	0	—	0	0	0	0	A_{1g}	E_3
624	∞	∞		∞		∞	B_{3g}	
637	0	—	—	0	—	—	A_{1g}	
656	∞	∞	∞	0	∞	0	B_{2g}	
999	0	0	0	0	0	0	A_{1g}	E_1
1 094	∞	∞	0	∞	0	∞	B_{3g}	E_4
1 103	0	0		0		0	A_{1g}	
1 159	> 1	∾ 1	> 1	$\leqslant 1$	> 1	< 1	A_{1g}, B_{2g}...	
1 185	∞	∞ ?	—	0	∞	0	B_{2g}	

Infrarouge. — L'étude en lumière polarisée infrarouge a été faite pour les vibrations externes [20] et pour les vibrations internes de l'ensemble E_4 [31] Les résultats sont donnés, en cm^{-1}, dans le tableau suivant :

TABLEAU XXXVI

Direction du moment	Fréquences en cm^{-1}		Types
OZ	208	1 131	B_{1u}
OY	171	1 105	B_{2u}
OX	220	1 198	B_{3u}

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats, en effet Raman, bien que moins complets, sont tout à fait analogues à ceux qui ont été obtenus pour la barytine.

On retrouve, pour chaque ensemble de vibrations internes, le même nombre de raies selon les différents types, rangés dans le même ordre de fréquence. Les rapports d'intensité, non mesurés dans le cas de la célestine, sont aussi analogues. L'attribution des raies à des vibrations est donnée dans le tableau XXIX.

Les vibrations de valence, et en particulier la vibration totalement symétrique de l'ion, ont une fréquence plus élevée dans la célestine que dans la barytine, en accord avec le fait que l'ion Sr^{++} a une réfractivité ionique (3,22 cm^3) inférieure à celle de l'ion Ba^{++} (5,24 cm^3).

La superposition de deux vibrations de type A_{1g} et B_{2g}, à 622,5 cm^{-1} dans le spectre de la barytine n'a pu être mise en évidence que par l'étude de la polarisation de la raie 622,5 cm^{-1}. Dans la célestine, les deux vibrations correspondantes sont nettement séparées et situées l'une à 617, l'autre à 624 cm^{-1}. Leurs types sont bien A_{1g} et B_{2g}.

En infrarouge, pour les vibrations de l'ensemble E_4, seules étudiées, les résultats sont aussi très semblables à ceux de la barytine, et s'interprètent de la même façon.

Conclusion.

Il est intéressant de voir combien sont semblables les spectres dus aux vibrations internes des cristaux de barytine et de célestine ; on doit en déduire que les champs cristallins dans lesquels se trouvent

les ions SO_4 de la barytine et de la célestine sont tout à fait semblables. Les seules différences nettes consistent en un accroissement des fréquences de vibration de valence dans le cristal contenant un ion métallique de moindre polarisabilité.

Les spectres de Raman de vibrations externes de la barytine et de la célestine qui ne doivent pas contenir de raies de libration, étant donnée l'isotropie de l'ion SO_4, ne contiennent qu'un assez petit nombre de raies peu intenses.

Dans les spectres de Raman de vibrations internes, les règles de symétrie permettent 18 raies ; ces raies se répartissent en quatre ensembles, correspondant chacun à une fréquence de vibration de l'ion libre.

Le calcul des intensités relatives des raies de chacun des ensembles à l'approximation d'ordre zéro montre que quatre d'entre elles doivent être d'intensité négligeable :

— une raie de type B_{2g} dans l'ensemble E_1 ;
— une raie de type B_{3g} dans l'ensemble E_2 ;
— une raie de type B_{1g} dans chacun des ensembles E_3 et E_4.

Aucune de ces quatre raies n'apparaît dans les spectres, alors que toutes les autres sont présentes, sauf une, de type B_{2g}, dans l'ensemble E_3.

On explique aussi l'absence, dans les spectres infrarouges, pour l'ensemble E_4 seul étudié en lumière polarisée, de deux maxima prévus par les considérations de symétrie.

L'approximation d'ordre zéro donne donc l'explication d'un certain nombre de faits expérimentaux. Cependant la perturbation de l'ion SO_4 apparaît dans la séparation des fréquences de cet ion sous l'influence de son entourage et des forces de couplage, et dans les divergences existant entre les intensités expérimentales et les intensités calculées.

Les séparations de fréquence sont faibles pour les vibrations de l'ensemble E_2, plus grandes pour celles de l'ensemble E_3 et plus grandes encore pour celles de l'ensemble E_4 (Séparations extrêmes des fréquences : ensemble E_2 : 9,5 cm^{-1} ; ensemble E_3 : 24,5 cm^{-1} ; ensemble E_4 : 83 cm^{-1}).

L'étude comparée des intensités relatives expérimentales et théoriques des raies d'un même ensemble montre que :

— pour l'ensemble E_2, les vibrations et les variations de la polarisabilité de l'ion au rythme de ces vibrations sont ce qu'elles étaient dans l'ion libre,

— pour l'ensemble E_3, il y a certaines divergences,

— pour l'ensemble E_4, les divergences sont très importantes.

Nous en déduisons :

— que les vibrations doublement dégénérées de déformation

(ensemble E_2) où les ions oxygènes décrivent des cercles perpendiculaires aux traits de valence, sont très peu perturbées,

— que les vibrations triplement dégénérées de déformation (ensemble E_3) où les ions oxygènes décrivent des ellipses en moyenne allongées perpendiculairement au trait de valence, sont plus perturbées,

— que les vibrations triplement dégénérées de valence (ensemble E_4) où les ions oxygènes décrivent des ellipses en moyenne allongées suivant le trait de valence, sont très perturbées.

Ceci montre que les résultantes des forces de perturbation agissant sur chacun des ions oxygènes de l'ion SO_4 ont une direction voisine des traits de valence, ce qui est normal pour un ion compact comme l'ion SO_4.

Cette étude m'a permis, de plus, de préciser la façon dont se font les cessations de dégénérescence de l'ion pour les vibrations triplement dégénérées, ce qui n'est pas déterminé par la symétrie.

Nous avons vu que l'entourage général d'un ion SO_4 a la symétrie approchée C_{2v}, avec un axe binaire suivant Ou (voir fig. 19). L'étude des cessations de dégénérescence de la vibration triplement dégénérée de déformation de l'ion montre que les perturbations ne laissent pas à l'ion la symétrie C_{2v}. S'il en était ainsi le vecteur coordonnée normale de l'une des vibrations simples provenant de la cessation de dégénérescence devrait être dirigé suivant Ou ; or, il s'écarte notablement de Ou et sa direction, qui se rapproche de celle de l'ion Ba_{II}, semble montrer que l'influence de cet ion nettement plus proche que les autres est prépondérante dans cette cessation de dégénérescence.

L'étude des vibrations internes des cristaux de barytine et de célestine révèle donc l'abaissement de symétrie des ions SO_4 de ces cristaux à la symétrie $C_s(m)$.

D'autre part, l'étude des indices de réfraction et des fréquences de vibrations analogues dans les trois directions OX, OY et OZ montre que la direction OX se différencie assez nettement des directions OY et OZ, qui ont au contraire des propriétés voisines.

(Laboratoire de Recherches Physiques
1, rue Victor-Cousin, Paris).

Note à la correction des épreuves.

Dans un travail récent, R. S. Krishnan (*Proc. Ind. Acad. Sciences*, **A 23** (1946), 288) a étudié le spectre de la barytine. Il trouve deux nouvelles fréquences de vibrations externes ; pour les vibrations

internes ses résultats expérimentaux sont en complet accord avec les miens, mais son interprétation me paraît critiquable : il admet à tort, d'une part que l'ion SO_4 admet un axe binaire dans le cristal de barytine, d'autre part qu'il ne doit exister que neuf fréquences de vibrations internes ce qui le conduit à proposer pour les raies en excès sur ce nombre l'hypothèse de résonances de Fermi.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. T. A. S. Balakrishnan. — Effect of Crystal orientation on the Raman Spectrum of barytes. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A **14** (1941), 257.
2. W. L. Bragg. — The analysis of crystals by the X ray spectrometer. *Proc. Royal Soc. London*, A **89** (1913), 468.
3. W. L. Bragg. — The structure of aragonite. *Proc. Royal Soc.*, A **105** (1924), 16.
4. W. L. Bragg. — The refractive indices of calcite and aragonite. *Proc. Royal Soc.*, A **105** (1924), 370.
5. C. J. Brester. — *Kristallsymmetrie und Reststrahlen*, Dissertation, Utrecht (1923).
6. J. Cabannes. — La symétrie des molécules et les spectres de diffusion. *Annales de Physique*, **18** (1932), 285.
7. J. Cabannes. — Mesure de la fréquence des raies de Raman. *Réunions de l'Institut d'Optique* (1932), 29.
8. J. Cabannes. — Classification des raies de Raman dans les cristaux. *Comptes rendus*, **211** (1940), 625 et 750.
9. J. Cabannes. — Symétrie des oscillations fondamentales. *Revue scientifique*, **80** (1942), 407.
10. J. Cabannes et A. Rousset. — Dépolarisation des raies de Raman des liquides. *Annales de Physique*, **19** (1933), 229.
11. J. Cabannes et R. Aynard. — Spectre de Raman de l'eau de cristallisation dans le gypse. *Journal de physique*, **3** (1942), 137.
12. M. Y. Colby et L. J. B. Lacoste. — The structure of cerusite. *Zeits. für Kristallographie*, **84** (1933), 299.
13. L. Couture et J. P. Mathieu. — Règles de sélection pour les vibrations dégénérées. *Journal de Physique*, **6** (1945), 314.
14. P. Daure. — Contribution à l'étude de l'effet Raman. *Annales de Physique*, **12** (1929), 375.
15. C. Fabry. — *Introduction à la photométrie*, Paris (1927).
16. W. Gerlach. — Ramanspektra von Nitratsalzen. *Annalen der Physik*, **5** (1930), 196.
17. R. W. James et W. A. Wood. — The crystal structure of barytes, celestine and anglesite. *Proc. Royal Soc.*, A **109** (1925), 598.
18. F. Hund. — Gittertypen und Vorstellung des polarisierbaren Ions. *Zeits. für Physik*, **34** (1925), 833.

19. A. KASTLER et A. ROUSSET. — Effet Raman et pivotement des molécules dans les cristaux. *Journal de Physique*, **2** (1941), 49.

20. Th. LIEBISCH und H. RUBENS. — *Optischen Eigenschaften der Kristalle im langwelligen Ultrarot*. Sitzungs. Akademie zu Berlin, **12** (1919), 198.

21. J. P. MATHIEU. — Spectre Raman de complexes. *Journal de Chimie Physique*, **36** (1939), 271.

22. J. P. MATHIEU. — *Spectres de vibration et symétrie*, Paris, Hermann (1945).

23. CH. MAUGUIN. — Sur le symbolisme des groupes de répétition ou de symétrie des assemblages cristallins. *Zeits. Krist.*, **76** (1931), 542.

24. H. MICHALKE. — Polarisation der Ramanlinien von Kristallen. *Zeits. für Physik*, **108** (1938), 438.

25. T. M. K. NEDUNGADI. — Raman Spectrum of Sodium nitrate. *Proc. Indian Academy of Science*, A **10** (1939), 197.

26. T. M. K. NEDUNGADI. — Studies on the Raman Effect in single Crystals of Potassium Nitrate. *Proc. Ind. Acad. of Sciences*, A **14** (1941), 242.

27. R. E. NYSWANDER. — Absorption and reflection of calcite and aragonite for infrared rays. *Physical Review*, **28** (1909), 291.

28. G. PLACZEK. — Rayleigh Streuung und Raman Effekt. *Hb. der Radiologie*, **6**/2, Leipzig (1934).

29. F. RASETTI. — Effetto Raman nei Cristalli. *Nuovo Cimento*, **9** (1932), 72.

30. A. ROUSSET. — Effet Raman dans les cristaux. *Annales de Physique*, **20** (1945), 53.

31. C. SCHAEFER et M. SCHUBERT. — Ultrarote Eigenfrequenzen der Sulfate und Karbonate. *Annalen der Physik*, **50** (1916), 283.

32. C. SCHAEFER et M. SCHUBERT. — Ultrarote Eigenfrequenzen der Nitrate. *Annalen der Physik*, **55** (1918), 577.

33. C. SCHAEFER, C. BORMUTH et F. MATOSSI. — Ultrarote Absorptionsspektrum der Karbonate. *Zeits. für Physik*, **39** (1926), 648.

34. C. SCHAEFER, F. MATOSSI et H. ADERHOLD. — Ramaneffekt an Kristallen. *Zeits. für Physik*, **65** (1930), 289.

35. B. SUNDARA RAMA RAO. — Raman effect and Crystal Structure. *Proc. Indian Academy of Science*, A **10** (1939), 167.

36. L. COUTURE. — Comptes Rendus : **218** (1944), 644 et 669 (aragonite) ; **220** (1945), 87 (cérusite), 656 (nitre), **221** (1945) 235 (dolomie) ; **222** (1946), 388 et 495 (barytine et célestine).

REMARQUES SUR LES PHÉNOMÈNES DE DIFFRACTION

Par P. MICHEL DUFFIEUX

SOMMAIRE. — 1° L'application du principe de la conservation de l'énergie aux phénomènes de diffraction de la lumière par des obstacles matériels montre que le principe de Huyghens et le principe des interférences ne peuvent être appliqués correctement au calcul de ces phénomènes. Ils conduisent seulement à une équation de propagation de l'énergie rayonnante dans un espace libre, équation reliant la distribution d'énergie dans un plan infini à la distribution entre les directions traversant ce plan.

2° La discussion des calculs classiques de diffraction de la lumière par les obstacles conduit à classer ces phénomènes de diffraction parmi les interactions matière-lumière.

3° En comparant les équations de diffraction de la lumière avec celles de faisceaux de corpuscules on voit que les grandeurs vectorielles introduites dans ces équations sont analogues à des impulsions.

4° La discussion des conditions expérimentales où est réalisée la cohérence de la lumière conduit à distinguer deux types de cohérence : Dans le domaine des ondes hertziennes la fréquence caractéristique de l'onde résulte de la concordance statistique d'un grand nombre d'actions élémentaires. Dans le domaine de la lumière et des radiations de haute fréquence le quantum est un tout auquel on peut attribuer une cohérence absolue. La fréquence n'est plus alors qu'un coefficient caractéristique du photon.

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, des études particulières d'Optique instrumentale m'ont amené à pousser jusque dans leurs dernières conséquences de nouvelles méthodes mathématiques d'analyse. Quand on essaie de construire une Optique instrumentale qui synthétise l'antique Optique géométrique du rayon lumineux et la déjà

vieille Optique physique des ondes et du principe de Huyghens, on rencontre des difficultés inattendues. Je m'attacherai d'abord ici aux deux plus frappantes qui sont : la difficulté avec laquelle on accorde les solutions classiques du problème de la diffraction avec le principe de la conservation de l'énergie, et l'impossibilité de définir simplement, dans la répartition de la lumière, à l'intérieur de l'image du point, la part des aberrations classiques, si bien définies par l'Optique géométrique, et celle de la diffraction.

Or leur distinction, impossible au centre de la tache lumineuse image pratique du point, tend à devenir d'autant plus facile que l'on s'en éloigne davantage pour aller vers les régions où on localise généralement les phénomènes dits *de diffraction éloignée*. Mais dans ces régions, d'un commun accord, Optique géométrique et Optique physique abandonnent le problème. Il s'agit désormais visiblement d'un *effet de bord* lié aux interactions de la matière et de l'énergie rayonnante. Or, dans les calculs classiques tirés du principe de Huyghens et de la propagation par onde, la diffraction apparaît invariablement comme un *effet de trou* lié aux seules propriétés du rayonnement. La tentation est évidemment forte de considérer toute diffraction comme un effet de bord. Du point de vue et à l'approximation suffisante de l'Optique instrumentale, cette attitude est possible.

Chose curieuse, les fonctions tirées de la répartition de l'énergie dans l'image du point et qui permettent la séparation de l'*effet de bord* ne contiennent plus que des grandeurs indépendantes de toute hypothèse sur la nature de l'énergie rayonnante et son mode de propagation. Quoique établies pour le rayonnement par ondes, elles doivent avoir encore un sens pour le rayonnement corpusculaire qui donne lieu, lui aussi, à des phénomènes de diffraction. J'ai donc cherché à rapprocher les phénomènes classiques de diffraction des ondes des actions de la matière sur les trajectoires des corpuscules, c'est-à-dire, en somme, à concilier l'analogie entre la propagation des ondes élastiques et celle de la lumière avec la structure discontinue de cette dernière, avec la théorie des quanta.

Les réflexions qui suivent forment un ensemble un peu décousu et certainement inachevé. Ce sont les étapes par lesquelles, partant des conceptions de la vieille Optique physique, j'ai tenté de rejoindre les théories modernes de l'émission. Il faudra bien qu'un jour le chemin soit parcouru. C'est ma seule excuse de l'avoir tenté.

PREMIÈRE PARTIE

LES PHÉNOMÈNES DE DIFFRACTION A L'INFINI ET LA TRANSFORMATION DE FOURIER

Si l'on reste dans l'approximation de l'Optique physique classique, il est commode de lier les phénomènes de diffraction à l'infini à la transformation de Fourier. L'état de mouvement créé dans un plan xOy par un éclairement monochromatique cohérent peut être représenté par une fonction complexe $F(x, y)$ dont le module $\mathrm{P}(x, y)$ est égal à l'amplitude du mouvement et l'argument $\Psi(x, y)$ à la différence de phase avec un mouvement de référence :

$$(1) \qquad F(x, y) = \mathrm{P}(x, y)\mathrm{e}^{i\Psi(x,y)}.$$

Cette représentation est constamment utilisée depuis Frauenhöffer et Kirchoff [1]. Les phénomènes de diffraction à l'infini, au sens où les entend Frauenhöffer, sont alors entièrement décrits par une deuxième fonction complexe $G(u, v)$ de deux variables u et v définissant les directions de propagation, c'est-à-dire les points à l'infini. Il est commode de prendre comme variables u et v les projections sur les deux axes rectangulaires Ox et Oy d'un vecteur unitaire négatif porté par la direction considérée. Il est également commode de prendre comme unité de longueur dans le plan xOy la longueur d'onde de la radiation. Dans ces conditions $G(u, v)$ est donnée par une intégrale double :

$$(2) \qquad G(u, v) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} F(x, y)\mathrm{e}^{-i2\pi(ux+vy)}dxdy.$$

J. Picht [2] a signalé l'identité de cette intégrale avec l'intégrale de Fourier. Je ne suis pas sûr qu'elle n'ait pas été remarquée avant lui. Quoi qu'il en soit les coordonnées x et y sont des fréquences pour les coordonnées u et v, au sens mathématique qu'a ce mot dans l'analyse harmonique d'une fonction. Au degré d'approximation du principe de Huyghens il y a donc identité entre l'équation (2) et les phénomènes de diffraction ou d'interférence à l'infini.

Or l'équation (2) définit entre $G(u, v)$ et $F(x, y)$ ce que l'on appelle la transformation de Fourier. J'ai développé longuement ailleurs [3] les conséquences de cette identité. Je voudrais insister ici surtout sur les difficultés théoriques qu'elle présente.

L'équation (2) définit les valeurs de $G(u, v)$ pour toutes les valeurs

de u et v. Cependant, par suite de leur définition même, u et v n'ont un sens physique que dans un domaine limité :

$$0 \leqslant u^2 + v^2 \leqslant 1. \tag{3}$$

Il semble que les difficultés soient levées en joignant à (2) la condition (3). Il n'en est rien. Si l'on veut évaluer les quantités d'énergie mises en jeu, on est amené à intégrer, dans les domaines ayant un sens physique, les carrés des modules des deux fonctions $G(u, v)$ et $F(x, y)$. Or le théorème de Plancherel établit entre ces intégrales la relation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} |\, G(u, v)\,|^2\, dudv = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} |\, F(x, y)\,|^2 dxdy. \tag{4}$$

Les deux intégrales doivent être étendues à tous les domaines où l'équation (2) relie les deux fonctions. Or, dans la pratique instrumentale, $F(x, y)$ se présente toujours comme définie à l'intérieur d'un *domaine limité*. Les faisceaux traversent des trous percés dans des écrans opaques ; on *admet* que $F(x, y)$ est nulle en dehors des trous. Je ne parle ici bien entendu que des cas réels, à l'exclusion de tout cas théorique faisant intervenir des pupilles illimitées pour la commodité des calculs. *$F(x, y)$ est donc toujours une fonction à domaine limité.* Mais alors on peut démontrer que $G(u, v)$ et ses dérivées successives ne peuvent avoir dans un intervalle fini qu'un nombre fini de zéros. *$G(u, v)$ est une fonction bien continue dont le domaine est illimité*, ce qui est en contradiction avec la condition (3).

On ne peut admettre qu'il y ait une erreur dans les conventions qui définissent les variables et leurs unités. Il suffit de considérer deux fonctions $F(x, y)$ homothétiques par rapport à l'origine. Les figures de diffraction sont des portions d'étendue constante de fonctions $G(u, v)$ qui sont homothétiques par rapport à l'origine des u, v, dans un rapport inverse de celui des fonctions $F(x, y)$ correspondantes. L'équation (4) est donc bien l'expression du principe de conservation de l'énergie, qui est inconciliable avec la définition de $F(x, y)$ et la condition (3).

On bute contre la même difficulté si l'on veut appliquer au phénomène le vieux principe du retour inverse de la lumière. Automatiquement on écrit la deuxième équation de transformation de Fourier, réciproque de la première :

$$F(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} G(u, v)\mathrm{e}^{i2\pi(ux+vy)} dudv. \tag{5}$$

Pour retrouver la fonction $F(x, y)$ primitive à domaine limité, on doit accepter dans l'intégrale les portions de $G(u, v)$ extérieures au domaine (3), définies par l'équation (2) et qui n'ont ni sens ni réalité physique.

Il ne saurait être question ici de mettre en doute la validité du principe des interférences traduit par l'équation (2) et qui est vérifié, dans toute l'étendue du domaine (3) par les expériences classiques sur les réseaux. En réalité, c'est la définition de $F(x, y)$ qui est fausse. L'état de mouvement dans le plan de l'écran opaque limitant le diaphragme est une certaine fonction inconnue $F_0(x, y)$ que nous avons jusqu'ici de sérieuses raisons de considérer comme une fonction à domaine limité et qui possède une transformée de Fourier $G_0(u, v)$ qui est, elle, à domaine illimité. Cette transformée peut avoir une certaine ressemblance avec la figure réelle de diffraction $G(u, v)$ mais ne lui est certainement pas identique en tout point. Dans l'état actuel de nos connaissances et de nos procédés d'investigation $F_0(x, y)$ reste inconnue [1].

Par contre la figure de diffraction effective $G(u, v)$ est entièrement connaissable et la théorie reconnue des instruments d'optique permet, au moins en principe, de l'étudier dans tout le champ physique (3). Or

---

[1] Au seul point de vue mathématique il existe une autre solution à ces difficultés. Si $G(u, v)$ est limitée au domaine $-1 + 1$, cette fonction peut être représentée *dans ce domaine* par une *série* double limitée $\varphi(x, y)$. A une constante près, cette série est formée per les ordonnées de points de $F(x, y)$ situés aux nœuds d'un réseau dont la maille est λ. Cela reviendrait à admettre que la pupille du plan xOy à laquelle on doit appliquer le principe des interférences est un réseau de sources ponctuelles, ce qui est inadmissible. Il y aurait cependant des indications physiques à tirer de ce fait. L'examen des régions paraxiales de $G(u, v)$ suggère évidemment que cette fonction a quelque chose qui doit permettre de l'assimiler, à certains points de vue, à une fonction ne contenant aucune fréquence supérieure à λ. Nous verrons ultérieurement que dans le cas de la diffraction par un atome isolé, le domaine des directions de diffraction n'est plus limité à un angle solide de 2π, mais envahit toute la sphère. Il y a continuité entre les extrémités du domaine de $G(u,v)$ qui devient $G(u,v,w)$ par l'introduction d'un axe Oz. C'est un élément de similitude avec une fonction réellement périodique et l'on peut sans invraisemblance physique considérer la source $F(x, y, z)$ comme formée d'un ensemble discontinu de points. L'étendue du domaine de $G(u, v, w)$ limite le domaine de ces points à une sphère de rayon 1.

Par analogie, on peut admettre que $G(u, v)$ est effectivement représentable par une série double limitée dont les points représentatifs sont intérieurs aux ouvertures du diaphragme limitant $F_0(x, y)$. Cela n'est nullement incompatible avec le fait que, dans le domaine indéfini des variables u et v, $G(u, v)$ ne soit représentable que par une intégrale illimitée. On peut même en déduire une propriété certaine de $F(x, y)$. En effet, les points représentatifs de la série sont situés dans le plan des x, y, z, aux nœuds d'un quadrillage d'intervalle λ. En dehors du domaine limité de $F_0(x, y)$, $F(x, y)$ présente donc des zéros en ces points et sa partie extérieure à ce domaine a tous les caractères habituels des franges de diffraction.

$G(u, v)$ est certainement une fonction à domaine limité et sa pupille $F(x, y)$ à laquelle on doit appliquer le principe de Huyghens et l'équation (2) est donc une fonction à domaine illimité définie en réalité, non par le contour du diaphragme, mais par la figure de diffraction $G(u, v)$ et l'équation (5).

Il se peut que, dans certains cas, $G(u, v)$ et $G_0(u, v)$ coïncident dans le domaine (3) d'existence physique. Cette coïncidence doit être presque parfaite pour les rayonnements de très grandes longueurs d'onde, ondes hertziennes ou infra-rouges, traversant des écrans minces. Elle n'existe déjà plus dans le domaine des radiations visibles. Dans le cas d'une telle coïncidence, $F(x, y)$ est une image de $F_0(x, y)$ altérée par les seuls phénomènes de diffraction dus à la limitation du champ de $G(u, v)$. Mais, nous le verrons bientôt, les choses sont généralement plus compliquées et les différences entre $F(x, y)$ et $F_0(x, y)$ ont d'autres origines. Mais il est un fait que $G(u, v)$ et $G_0(u, v)$ coïncident à très peu près dans un domaine étroit autour de l'origine des u, v, dans ce que les opticiens appellent *le domaine paraxial.*

Les difficultés viennent donc du mauvais usage que l'on fait des principes et non de la valeur des principes eux-mêmes. On doit donc conserver les deux équations (2) et (5), l'équation (5) étant fondamentale et ayant le sens physique le plus immédiat et le plus net. C'est une équation de propagation. Il est en effet facile de constater que $G(u, v)$ définit un ensemble d'ondes planes indéfinies ayant la fréquence de la radiation et se propageant suivant les directions u, v. Multipliée par l'exponentielle imaginaire qui introduit le temps et le mouvement oscillatoire, la fonction placée en (5) sous le signe somme :

$$e^{i\omega t} G(u, v) e^{i2\pi(ux+vy)} \qquad (5\ bis)$$

représente la trace d'une de ces ondes sur le plan xOy. Sous sa forme la plus correcte, le principe de Huyghens doit dont être énoncé :

L'état de mouvement dans un plan infini xoy traversé par un faisceau monochromatique et cohérent peut toujours être considéré comme résultant de l'interférence d'ondes planes, indéfinies, de même fréquence, se propageant dans l'ensemble des directions qui traversent ce plan.

C'est là l'énoncé qui, dans l'hypothèse de la propagation par onde, lie directement les phénomènes de diffraction à la transformation de Fourier.

Il y a donc deux attitudes possibles vis-à-vis les problèmes que posent ces phénomènes de diffraction.

1° En optique instrumentale, les conditions d'application permettent généralement de négliger la limitation du champ des u, v : (3).

Les images utiles du point sont très condensées, les quantités d'énergie que l'on ajoute en supposant identiques $G(x, y)$ et $G_0(x, y)$ sont tout à fait négligeables. Dans le domaine restreint où $G(u, v)$ a besoin d'être précisé il y a toujours coïncidence suffisante entre la forme réelle et la forme calculée à partir d'une pupille $F_0(x, y)$ limitée arbitrairement à l'étendue d'un diaphragme. Cette erreur systématique est d'autant plus légitime que la lumière diffractée sous de grands angles provient non seulement de l'effet de bord du diaphragme mais autant, sinon plus, de la diffusion par la matière transparente des milieux réfringents de l'appareil d'optique. C'est avec cette approximation et de ce point de vue que j'ai toujours traité jusqu'ici des applications de la transformation de Fourier aux images optiques.

2° Si l'on veut étudier en elle-même la propagation de la lumière à travers un diaphragme vide, où la diffraction est due à la seule limitation des faisceaux, il faut tenir compte de la condition (3) et de la limitation du champ des u, v. Mais alors, l'étude la plus complète de la propagation au delà du trou dans l'espace libre ne peut permettre la connaissance complète de l'état de mouvement dans un plan au niveau de l'écran opaque limitant le diaphragme. La seule distribution que l'on pourra connaître sera une distribution fictive illimitée $F(x, y)$ qui ne nous permettra de remonter à la distribution limitée $F_0(x, y)$ que par des études ou des hypothèses supplémentaires. Je laisse ici naturellement sans discussion la réalité de cette distribution $F_0(x, y)$. Nous butons sur une de ces incertitudes de forme dont j'ai déjà signalé la fatalité dans la théorie des images optiques et qui sont liées à l'énergie rayonnante. En face des phénomènes optiques, la position du physicien est tout à fait analogue à celle qu'il aurait en face d'un orchestre dont il ne pourrait connaître que les sons émis, en restant ignorant de tout le mécanisme de production des sons. Il pourrait évidemment connaître la distribution des instruments, évaluer certaines de leurs dimensions mais il lui serait difficile d'imaginer le rôle de l'archet, de décrire les méandres du cor anglais, de préciser si le saxophoniste est un nègre.

Dans l'étude des phénomènes de diffraction produits par les appareils d'optique, il est presque nécessaire d'adopter d'abord la première attitude pour débrouiller le gros des phénomènes. Il se trouve heureusement que les phénomènes de diffraction éloignée, liés à l'effet de bord et à l'action de la matière sur le rayonnement, sont à la lisière du domaine paraxial, où les incertitudes de formes en laissent encore deviner le dessin général. *Nous sommes donc légitimement autorisés à étudier les effets de bord en nous plaçant d'abord au premier point de vue, celui de l'Optique instrumentale, quitte à limiter nos espérances et la valeur des résultats par des critiques venues de la deuxième attitude*. Par cette voie nous pourrons utili-

ser au mieux les résultats acquis par l'Optique physique classique et essayer de les adapter aux conceptions de la physique moderne, C'est ce que je vais essayer de faire par la suite.

Le sens des équations (2) et (5) est donc beaucoup plus étendu qu'il n'est généralement admis dans les chapitres d'Optique physique consacrés aux phénomènes de diffraction à l'infini. Au sens où nous l'entendons ici finalement, tout phénomène de propagation d'énergie rayonnante au delà d'un plan qu'elle traverse est un phénomène de diffraction. Les deux mots sont synonymes et, en fait, les deux idées fondamentales d'expansion et de direction sont l'essentiel de leur contenu. C'est dans ce sens large que je prendrai désormais le mot de diffraction lorsque je parlerai de diffraction à travers la matière ou au delà d'un obstacle matériel. La diffraction par un écran ou un réseau moléculaire est la propagation au voisinage de l'écran ou à travers le réseau matériel. De ce point de vue toutes les lois de propagation : réflexion, réfraction, etc..., doivent tôt ou tard apparaître comme des cas particuliers de diffraction.

DEUXIÈME PARTIE

LA SÉPARATION DE L'EFFET DE BORD

Nous savons déjà qu'en dernière analyse $F(x, y)$ possède en tout point des dérivées finies de tous ordres. Nous pouvons donc différencier indéfiniment les deux membres de l'équation (5). Les difficultés que nous allons examiner ultérieurement, ne peuvent provenir que d'une définition *a priori* exagérément schématique de $F(x, y)$. Il nous suffira des deux dérivées premières :

$$(6) \qquad \frac{\partial F}{\partial x} = i2\pi \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} uG(u, v)\mathrm{e}^{i2\pi(ux+vy)}du dv.$$

$$(7) \qquad \frac{\partial F}{\partial y} = i2\pi \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} vG(u, v)\mathrm{e}^{i2\pi(ux+vy)}du dv.$$

Nous pouvons leur appliquer le théorème de Plancherel :

$$(8) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \left|\frac{\partial F}{\partial x}\right|^2 dx dy = 4\pi^2 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \mid G(u, v) \mid^2 du dv.$$

$$(9) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \left|\frac{\partial F}{\partial y}\right|^2 dx dy = 4\pi^2 \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} v^2 \mid G(u, v) \mid^2 du dv.$$

Les quantités placées dans les seconds membres sous les signes sommes sont les *moments d'inertie*, par rapport aux axes de coordonnées, d'une distribution de masses dont la densité superficielle serait, dans le plan des uv et en chaque point, égale à la densité d'énergie rayonnante, c'est-à-dire à l'éclairement. Par addition de (8) et (9), on obtient naturellement le moment d'inertie par rapport à un axe normal, à l'origine, au plan des u, v.

J'ai montré ailleurs l'intérêt que présentent ces moments dans l'étude des appareils d'optique [4], [5]. M. Lansraux les a utilisés pour la définition des focales et du plan de focalisation d'un faisceau. Il les a désignés sous le nom de *moments d'éclairement* que je leur conserverai. Je supposerai par la suite que l'origine des u, v est au centre de gravité des masses fictives, que j'appellerai *centre d'éclairement*. Cette translation de l'origine laisse subsister toutes les relations antérieures mais donne aux moments d'éclairement leurs valeurs minima. J'ai indiqué ailleurs [4] les formules donnant les coordonnées ξ et η du centre d'éclairement par rapport aux axes primitifs des uv. Il suffit de calculer les moments des masses par rapport à ces axes. Je ne développe les calculs que pour ξ. D'après les propriétés de la transformation de Fourier :

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} |\,G(u,v)|^2\, e^{i2\pi(ux+vy)}du\,dv \\ &\qquad = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} F(x',y')\,\text{Conj.}\,F(x'-x, y'-y)\,dx'dy' \end{aligned}\right.$$

x' et y' étant des variables d'intégration. En prenant les dérivées des deux membres et faisant x et y nuls :

$$(11)\quad \left\{\begin{aligned} &i2\pi\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} u\,|\,G(u,v)|^2 du\,dv \\ &\qquad = -\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} F(x',y')\,\text{Conj.}\,\frac{\partial F(x',y')}{\partial x'}\,dx'dy' \end{aligned}\right.$$

x' et y' étant désormais identiques aux x et y il est inutile de conserver les accentuations. En substituant à $F(x, y)$ la forme donnée par l'équation (1) il vient finalement :

$$(12)\quad \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} u\,|\,G(u,v)\,|^2 du\,dv = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} P^2(xy)\,\frac{\partial\Psi(x,y)}{\partial x}\,dx\,dy.$$

Par définition les deux coordonnées du centre d'éclairement sont données par :

$$(13)\quad \xi\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} |\,G(u,v)\,|^2 du\,dv = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} P^2(x,y)\,\frac{\partial\Psi(x,y)}{\partial x}\,dx\,dy$$

$$(14)\quad \eta\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} |\,G(u,v)\,|^2 du\,dv = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} P^2(x,y)\,\frac{\partial\Psi(x,y)}{\partial y}\,dx\,dy.$$

En introduisant le flux d'énergie W:

$$\left.\begin{aligned}(15)\quad \xi &= \frac{1}{2\pi W}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\Psi(x,y)}{\partial x}\,dW \\ (16)\quad \eta &= \frac{1}{2\pi W}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\Psi(x,y)}{\partial y}\,dW\end{aligned}\right\}\ \mathrm{P}^2(x,y)dxdy = dW.$$

Je ferai immédiatement plusieurs remarques sur ces formules.

1° Elles conservent la même forme si l'on change l'origine des coordonnées uv. Or pour un choix convenable de cette origine la fonction $\Psi(x, y)$ représente ce que l'on appelle en optique géométrique les *aberrations* de la pupille $F(x, y)$. C'est la première fois que nous constatons un effet spécifique de ces aberrations.

2° Prenons le cas usuel d'un objectif ou d'un diaphragme vide, de transparence constante dans toute son étendue, limité par un écran opaque, Admettons, suivant l'approximation classique de l'optique instrumentale, que $\mathrm{P}(x, y)$ soit une constante dans l'aire transparente et s'annule brusquement au delà de son contour C. Les seconds membres de (13) et (14) se ramènent immédiatement à des intégrales curvilignes le long de ce contour : Si S est l'aire transparente :

$$(17)\qquad \xi = \frac{1}{2\pi S}\int_c \Psi(x, y)dy$$

$$(18)\qquad \eta = \frac{1}{2\pi S}\int_c \Psi(xy)dx.$$

Ces équations mettent en évidence un premier *effet de bord. La direction du centre d'éclairement dépend uniquement de l'état de mouvement sur le contour du diaphragme.*

Revenons maintenant aux moments d'éclairement. En développant $F(x, y)$ sous la forme (1) nous obtenons :

$$(19)\quad \left\{\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\frac{\partial F(x,y)}{\partial x}\right|^2 dxdy &= \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{\partial \mathrm{P}(x,y)}{\partial x}\right\}^2 dxdy \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{P}^2(x,y)\left\{\frac{\partial\Psi(x,y)}{\partial x}\right\}^2 dxdy\end{aligned}\right.$$

$$(20)\quad \left\{\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\frac{\partial F(x,y)}{\partial y}\right|^2 dxdy &= \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{\partial \mathrm{P}(x,y)}{\partial y}\right\}^2 dxdy \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{P}^2(x,y)\left\{\frac{\partial\Psi(x,y)}{\partial y}\right\}^2 dxdy\end{aligned}\right.$$

Je me placerai d'abord au point de vue de l'Optique instrumentale. Dans son schéma le plus élémentaire de pupille $\mathrm{P}(x, y)$ est constant et égal à P dans l'aire S du diaphragme et nul à l'extérieur de ce domaine.

$$(21)\qquad \left\{\begin{aligned}&\mathrm{P}(x,y) = \mathrm{P} && (x, y)\ \text{intérieur à}\ S\\ &\mathrm{P}(x,y) = 0 && (x, y)\ \text{extérieur à}\ S.\end{aligned}\right.$$

Les dérivées partielles de $P(x, y)$ sont donc nulles partout sauf sur le contour C du diaphragme où elles ont une valeur infinie. On démontre aisément que les premières intégrales des seconds membres de (*19*) et (*20*) sont infinies. Les deuxièmes intégrales de ces seconds membres se réduisent aux intégrales dans le domaine S : l'argument $\Psi(x, y)$ ne peut présenter aucune discontinuité sur le contour, et reste indéterminé partout où $P(x, y)$ est identiquement nul.

Les deux intégrales des seconds membres de (*19*) et (*20*) sont donc liées : la première à un effet de bord et à la limitation des faisceaux, la deuxième aux variations de l'argument, c'est-à-dire, en dernière analyse, aux aberrations de la pupille. La séparation des deux phénomènes : aberrations d'optique géométrique et diffraction par limitation des faisceaux, impossible sur $G(u, v)$, est possible sur les moments d'éclairement.

Supposons le diaphragme vide ou sans aberration.

$$\Psi(x, y) = 0. \tag{22}$$

Les intégrales des seconds membres de (*19*) et (*20*) sont réduites à l'élément de contour des premières intégrales. Ces éléments et les moments sont infinis mais tout le reste est nul. Nous savons que les moments ne peuvent pas être infinis ; cette fuite des intégrales est la conséquence de notre hypothèse simpliste qui limite $F(x, y)$ par une discontinuité et rend ses dérivées infinies sur cette discontinuité. Les moments sont certainement finis ainsi que les intégrales des seconds membres de (*19*) et (*20*). *Il faut en conclure que la discontinuité est remplacée, dans la réalité, par une zone de transition Z où $F(x,y)$ s'annule, toutes ses dérivées de tous ordres restant finies.*

On peut développer plusieurs raisons justifiant ce passage du point de vue instrumental au point de vue physique.

1° **Interprétation du Foucaultage.** — Ce sont des expériences bien connues et je les envisage ici sous la forme théorique qui leur a été donnée d'abord par Lord Rayleigh [6] et utilisée depuis par Barneji [7] et moi-même et mes élèves [8]. L'image d'un point lumineux étant donnée par un objectif, on examine la pupille de ce dernier à travers l'ouverture d'un diaphragme d placé dans le plan de l'image. Dans la pratique usuelle ce diaphragme est limité, partie par la pupille de l'œil, partie par le tranchant rectiligne d'une lame de rasoir. Cela tient à ce que les parties supprimées de l'image ont en fait plus d'importance que les parties restantes. On n'aperçoit naturellement de la pupille qu'une image déformée par la diffraction. D'après ce qui précède, la distribution d'énergie ainsi observée correspond à une distribution de mouvement $f(x, y)$ qui est la transformée de Fou-

rier de la portion $g(u, v)$ de l'image $G(u, v)$ qui est utilisée à travers d pour l'observation de la pupille. Si d est suffisamment petit et suffisamment éloigné du centre d'éclairement, on peut observer ainsi l'origine de l'énergie qui frappe un élément du plan de l'image et simultanément les domaines efficaces des intégrales qui donnent les moments d'éclairement.

Or il est bien connu que dans les conditions décrites $f(x, y)$ est réduit à un liséré qui suit le contour C du diaphragme et dont la largeur dépend uniquement des phénomènes de diffraction dus à l'exiguïté de d. Barneji adopte une forme de diaphragme qui met en évidence le caractère d'effet de bord de la diffraction. La pupille

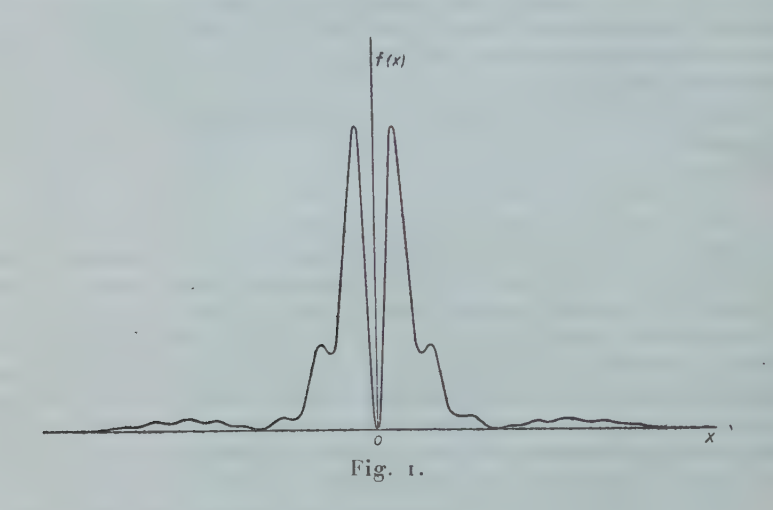


Fig. 1.

$F(x, y)$ étant circulaire et sans aberrations, l'image du point est la figure d'Airy. Il occulte la frange centrale de cette figure et photographie la pupille en utilisant la plus grande étendue possible de franges extérieures. La diffraction sur $f(x, y)$ est alors réduite au minimum. C'est un montage qui rappelle celui des expériences de strioscopie. Le liséré qui suit le contour de la pupille a, dans ces conditions, une structure très curieuse due d'ailleurs à la diffraction provoquée par d. J'en donne (fig. 1) une section théorique. La discontinuité qui dans un schéma usuel marque la limite du diaphragme est suivie par une frange noire étroite encadrée par deux franges brillantes. Au delà l'intensité lumineuse décroît très rapidement. Les domaines d'intégration du $f(x, y)$ considéré dans ce cas sont donc limités à une zone étroite au voisinage immédiat de la discontinuité C.

L'occultation de la frange centrale ne diminue cependant que très

peu le moment d'éclairement qui reste, pour $g(u, v)$, très peu différent de ce qu'il était pour $G(u, v)$. Il faut donc en conclure que, dans les cas réels, les domaines d'intégration efficaces des moments d'éclairement, dans le plan xOy, sont réduits à une zone étroite qui borde le diaphragme.

2° Entraînement de la lumière diffractée par les bords du diaphragme. — Pour éviter des calculs encombrants je prendrai ici le cas le plus simple : celui d'une pupille en fente, éclairée uniformément, dont la hauteur suivant l'axe des y reste constante et dont les lèvres, parallèles à Oy, d'abscisses $-X$ et $+X$, se déplacent parallèlement à l'axe des x. Dans l'approximation classique la figure de diffraction est de la forme :

$$G(u, v) = B(y)X \frac{\sin 2\pi uX}{2\pi uX} = B(y) \frac{\sin 2\pi uX}{2\pi u} \tag{23}$$

$B(y)$ dépendant de la hauteur de la fente et de l'éclairement de son plan. La distribution d'énergie est donnée par :

$$|G(u, v)|^2 = |B(y)|^2 X^2 \frac{\sin^2 2\pi uX}{4\pi^2 u^2 X^2} = |B(y)|^2 \frac{\sin^2 2\pi uX}{4\pi^2 u^2}. \tag{24}$$

On voit immédiatement sur les 3e membres des deux dernières équations que la distribution de mouvement (23) et la distribution d'énergie (24) ne dépendent de la largeur de la fente que par un facteur de structure, $\sin 2\pi uX$ ou $\sin^2 2\pi uX$ dont la valeur moyenne est 0 ou 1/2. A ce facteur près la quantité de lumière diffractée dans la direction u reste constante comme reste constante la zone marginale troublée entraînée par les bords de la fente dans leur translation.

Par contre les deux seconds membres de (23) et (24) montrent que le maximum central croît avec la largeur $2X$ de la fente :

$$G(0,0) = B(y)X \tag{25}$$

$$|G(0,0)|^2 = |B(y)|^2 X^2. \tag{26}$$

En élargissant la fente on n'accroît véritablement que les quantités les moins déviées d'énergie rayonnante. Tout se passe comme si les quantités d'énergie qui traversent le plan xOy étaient d'autant moins déviées qu'elles restent à plus grande distance des bords.

Ce théorème peut être étendu à une pupille déformée par des homothéties, l'éclairement de son plan restant uniforme et constant.

Je n'envisage ici que des cas théoriques conformes aux schémas usuels de l'Optique instrumentale, et qui ne coïncident avec les cas réels que dans le domaine paraxial. Il me suffit en effet de montrer que jusque dans le domaine paraxial la diffraction peut être envisagée comme un effet de bord. On sait que les phénomènes de diffraction

éloignée étudiés par Gouy et ses successeurs localisent très nettement l'origine des quantités très déviées d'énergie sur une zone marginale étroite.

3° **Largeur de la zone marginale.** — Je me fonderai pour l'évaluer et même, je dois l'avouer, pour la définir, sur une propriété des transformées de Fourier que je ne puis appeler un théorème mais plutôt une impression qui se dégage d'une collection de couples de transformées et de la pratique de l'analyse harmonique.

Si deux fonctions ne diffèrent que par des détails dont l'étendue est p, leurs transformées sont analogues jusqu'aux fréquences de l'ordre de 1/p.

C'est là, pour le physicien, une propriété très importante car elle légitime l'approximation dont a toujours vécu l'Optique physique

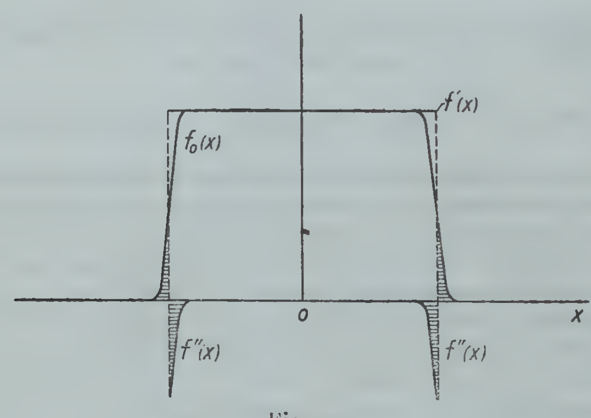


Fig. 2.

classique et marque la limite de ses succès. Je vais essayer d'en donner une justification pour le cas qui nous occupe, en utilisant une méthode que j'ai déjà employée pour définir l'erreur corpusculaire [9].

Considérons la fente de largeur $2X$ du paragraphe précédent. Nous avons supposé pour le calcul de (25) que $F(x, y)$ restait constante dans toute la largeur de la fente (fig. 2). Nous pouvons généraliser et mettre la distribution effective $F_0(x, y)$ sous la forme :

$$F_0(x, y) = A(y) f_0(x). \tag{27}$$

La figure de diffraction est de la forme :

$$G_0(u, v) = B(v)\, g_0(u) \tag{28}$$

$B(v)$ et $g_0(u)$ étant respectivement les transformées de $A(y)$ et $f_0(x)$. Or $f_0(x)$ diffère certainement très peu d'une constante dans la majeure partie de la largeur de la fente. Sur une assez large étendue de part et d'autre de l'origine, $G_0(u, v)$ diffère très peu de la figure de diffraction du type (25), produite par une fente $F'(x, y)$ à bords nets mais de largeur un peu inférieure à $2X$ [10].

Posons :

$$\text{(29)} \qquad \begin{cases} f'(x) = A'(y) & -(X-\varepsilon) < x < +(X-\varepsilon) \\ f'(x) = 0 & x < -(X-\varepsilon), \ +(X-\varepsilon) < x \end{cases}$$

$$\text{(30)} \qquad f_0(x) = f'(x) + f''(x).$$

On aura :

$$\text{(31)} \qquad g_0(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} [f'(x) + f''(x)] e^{-i2\pi ux} dx.$$

Le domaine d'intégration est en fait réduit à l'intervalle $-X + X$. Supposons la fente symétrique ; le domaine d'intégration peut être réduit de moitié et les intégrales réduites à leurs parties réelles :

$$\text{(32)} \qquad g_0(u) = 2\left\{ a \int_{-X+\varepsilon}^{0} \cos 2\pi ux dx + \int_{-X}^{0} f''(x) \cos 2\pi ux dx \right\}$$

Les deux domaines d'intégration du second membre peuvent être réduits encore. En effet il y a tout lieu de penser que le trouble que symbolise ici $f''(x)$ n'occupe qu'un domaine efficace d'intégration η sur les lèvres de la fente. En ce qui concerne la première intégrale, nous pouvons toujours retrancher de son domaine, à partir de l'origine, un nombre entier de demi-périodes de $\cos 2\pi ux$. Il ne nous restera également qu'une zone marginale d'intégration de largeur p', inférieure à une demi-période :

$$\text{(33)} \qquad p' = \frac{1}{2u}.$$

Pour u nul :

$$\text{(34)} \qquad g_0(0) = 2\left\{ a(-X + \varepsilon) + \int_{-X}^{-X+\eta} f''(x) dx \right\}$$

Etant données nos conventions, la deuxième intégrale doit être nulle :

$$\text{(35)} \qquad \int_{-X}^{-X+\eta} f''(x) dx = 0.$$

Pour u croissant, l'intégrale :

$$\text{(36)} \qquad \int_{-X}^{-X+\eta} f''(x) \cos 2\pi ux dx$$

reste voisine de zéro tant que la période $1/u$ du cos $2\pi ux$ reste grande par rapport à η, la variation du cos à l'intérieur du domaine d'intégration étant faible. Ainsi s'explique que la coïncidence entre les figures de diffraction réelle et schématique subsiste encore, en s'atténuant progressivement, jusqu'à une certaine distance de leur centre.

Inutile de dire que l'étendue des u où il y a *ressemblance* entre les deux figures de diffraction est difficile à préciser. Elle diffère évidemment suivant le *test* auquel on juge qu'il n'y a plus *ressemblance*. Dans le cas actuel, la figure de diffraction de la pente schématique comporte une série de franges à minima nuls. On peut dire que la figure de diffraction réelle lui ressemble dans le domaine où des franges de même largeur sont visibles. Ces franges cesseront d'être visibles quand les deux intégrales du second membre de (*32*) auront la possibilité d'avoir des valeurs de même ordre, la première décroissant, la deuxième croissant en valeurs absolues. Soit p la valeur de p' réalisant cette condition. p sera une mesure ou plutôt une évaluation de la largeur η de la zone marginale :

$$(37) \qquad \left| a \int_{p'} \cos 2\pi \frac{x}{p}\, dx \right| \approx \left| \int_{\eta} f''(x) \cos 2\pi \frac{x}{p}\, dx \right| .$$

C'est par ce procédé que j'ai évalué antérieurement [9] la largeur de la zone marginale troublée pour une fente de spectrographe dont les lèvres avaient une épaisseur de 110 microns. La valeur de P était d'une vingtaine de longueurs d'onde de la raie verte du mercure soit une dizaine de microns. Mlle G. du Marache [10] utilise des réseaux de fentes constitués par un fragment de glace à photogravure. Les traits noirs sont des bandes de vernis épaisses d'une dizaine de microns et dont les bords sont des dièdres aigus. L'examen du spectre monochromatique de ce réseau permet d'évaluer ε : sa valeur est de l'ordre de 5 microns. Je donne ces deux mesures en exemple de la méthode de calcul : les conditions où s'y produit la diffraction sont loin d'être simples.

Cependant, si l'on examine au microscope, directement, la fente ou les traits de la trame, on constate que l'éclairement en paraît uniforme sur la largeur $2X$, sauf bien entendu dans l'extrême bord déformé par la diffraction. Il est visible que la largeur de la zone marginale où le module $P(x, y)$ s'annule est beaucoup plus étroite que celle où la phase est troublée et dont nous venons de définir la largeur ; la première ayant au plus une largeur de l'ordre de la 1/2 longueur d'onde et sans doute beaucoup moins.

Nous pouvons généraliser ces résultats et donner les relations entre le dessin général de $P(x, y)$ et celui de $G(x, y)$, sous la forme suivante :

Les détails de structure de $F(x, y)$ qui, suivant l'axe (OX), ont une étendue de $n\lambda$ marquent surtout leur influence dans la structure de $G(u, v)$ au voisinage des abscisses u dont la valeur absolue est $1/n$.

C'est bien sur cette correspondance que sont établies les subdivisions classiques du phénomène général de la diffraction.

La distribution de la lumière dans le domaine paraxial de $G(u, v)$ est attribuée à la forme générale, schématique, du diaphragme, et, dans le cas d'un objectif, aux aberrations, dont le dessin est large et le détail du même ordre de grandeur que la largeur du diaphragme.

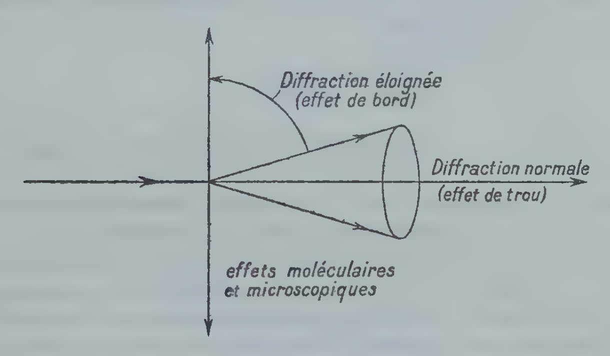


Fig. 3.

Il est même connu que l'étalement de la lumière au centre de $G(u, v)$ croît avec les aberrations ou plus exactement avec la complication de leur dessin. La tache centrale de $G(u, v)$ est un *effet de trou* et l'optique géométrique et instrumentale qui ne s'intéresse qu'à cette tache centrale peut légitimement négliger les *effets de bord*.

La limite de la diffraction régulière et de la diffraction dite éloignée doit marquer la région où l'effet de bord de la zone marginale troublée prend une importance prépondérante.

Enfin les phénomènes de diffraction dus à la matière des objectifs : fine hétérogénéité d'indice, inclusions microscopiques, diffraction moléculaire, subsistent seuls à la limite du domaine des u, v. Elles sont généralement isolées au Laboratoire normalement au faisceau incident.

TROISIÈME PARTIE

ONDES ET CORPUSCULES

L'application du théorème de Plancherel aux équations liant $F(x, y)$ et ses dérivées successives à $G(u, v)$ fournit une série de relations. Les équations (4), (8) et (9) nous conduisent jusqu'aux dérivées premières. Pour les dérivées d'ordre supérieur j'écrirai seulement une formule générale :

$$(38)\quad \left\{ \begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\frac{\partial^{n+m}F(x,y)}{\partial x^n \partial y^m}\right|^2 dxdy \\ &\qquad = (2\pi)^{(2m+n)}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} u^{2n}v^{2m}\,|\,G(u,v)\,|^2 dudv. \end{aligned} \right.$$

Ces relations présentent cette particularité remarquable que leurs seconds membres ne contiennent que des quantités directement accessibles à l'expérience et dont la définition est indépendante de toute hypothèse sur la nature, l'origine, le mode de propagation de l'énergie rayonnante. En effet u et v définissent des directions, $|\,G(u, v)\,|^2 dudv$ est une quantité d'énergie. Or, ces idées d'énergie et de direction sont, en dernière analyse, le fond de notre notion d'énergie rayonnante. Au contraire les premiers membres n'ont de sens que dans l'hypothèse de la propagation par ondes. $F(x, y)$ et ses dérivées successives sont des fonctions complexes où le temps, évidemment, ne figure plus, mais où existe toujours un argument, auquel l'hypothèse ondulatoire seule peut fournir, jusqu'ici, un sens commode.

Les équations réciproques de (38) offrent un sens analogue :

$$(39)\quad \left\{ \begin{aligned} &(2)^{2(n+m)}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n}y^{2m}\,|\,F(x, y)\,|^2 dxdy \\ &\qquad = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\frac{\partial^{n+m}G(u, v)}{\partial u^n \partial v^m}\right|^2 dudv. \end{aligned} \right.$$

$|\,F(x, y)\,|^2 dxdy$ est un flux d'énergie à travers une surface ; et c'est encore là un des aspects essentiels de l'énergie rayonnante, x et y sont des longueurs. Dans le deuxième membre nous retrouvons encore une fonction complexe et ses dérivées qui n'ont de sens simple que dans une théorie ondulatoire.

Or les rayonnements corpusculaires donnent lieu à des phénomènes de diffraction tout à fait analogues à ceux des rayonnements ondulatoires. Il est intéressant de chercher quel peut être, dans le

cas d'un rayonnement corpusculaire, le sens du premier membre dans une équation parallèle à (*38*).

Je resterai dans les formes mathématiques les plus simples. Soit un rayonnement corpusculaire traversant un écran mince de matière diffractante étendue sur le plan xoy (fig. 4). Dire que ce rayonnement est monochromatique, c'est dire que les vitesses de tous les corpuscules sont égales. Pour simplifier les calculs je supposerai le faisceau équivalent à un train d'ondes planes parallèles à xOy :

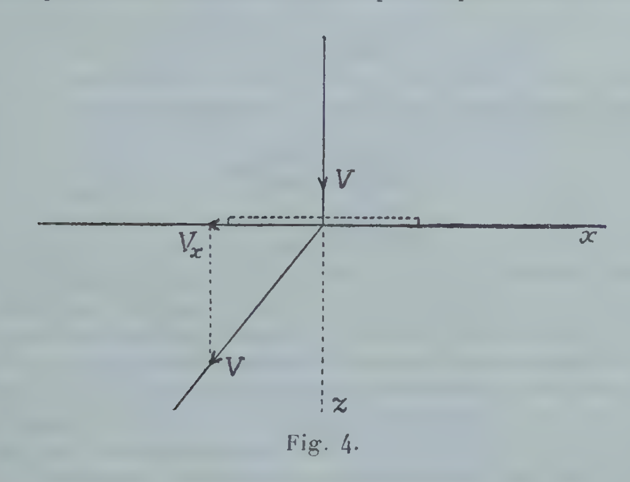


Fig. 4.

Les vitesses sont donc parallèles entre elles et à l'axe Oz normal à xOy. La première équation, (*4*), qui exprime la conservation de l'énergie exprimera ici la conservation de la vitesse V et du nombre des corpuscules. Bien entendu les intégrales deviennent des sommes :

$$\sum \frac{1}{2} Nm V^2 = \text{Constante.} \tag{40}$$

Pour revenir à des intégrales il faut substituer à l'ensemble réel de corpuscules des probabilités continues de passage : $F(x, y)$, et de dispersion : $G(u, v)$. On retrouve alors l'équation (*4*).

Les analogues des équations (*8*) et (*9*) font intervenir nécessairement le mécanisme de la diffraction. Soit une particule ayant, après diffraction, la direction uv. J'écrirai les équations pour l'axe Ox. Le corpuscule possède maintenant suivant Ox un composante de vitesse V_x.

$$V_x = uV \tag{41}$$

puisque V est restée constante. Soient m la masse, f_x la force agissant parallèlement à Ox au cours de la diffraction, I_x l'impulsion

totale au cours de la *crise* que représente pour le corpuscule la traversée de l'écran matériel. Nous avons :

(42) $$mV_x = \int f_x dt = I_x$$

(43) $$u = \frac{I_x}{mV}.$$

et en appelant w l'énergie cinétique du corpuscule :

(44) $$u^2 w = \frac{I_x^2}{2m}.$$

Les équations (8) et (9) ont donc ici pour équivalentes :

(45) $$\frac{1}{2m}\sum I_x^2 = \sum u^2 w.$$

(46) $$\frac{1}{2m}\sum I_y^2 = \sum v^2 w.$$

Nous en resterons à ces équations. Les équations parallèles aux équations (*38*) n'introduiraient pas de grandeurs nouvelles. Les seconds membres de (*8*, *9*) et (*45*, *46*) sont de formes et de sens analogues. Là encore une probabilité continue transformerait les sommes en intégrales. Ces seconds membres sont des moments d'éclairement et la seule différence qui puisse exister entre eux réside uniquement dans leurs équations de dimensions, qu'il est toujours possible d'identifier en introduisant un facteur convenable. Je supposerai ces facteurs incorporés aux fonctions $F(x, y)$ et $G(u, v)$.

Si nous comparons deux figures de diffraction identiques produites par le même écran diffractant nous pouvons donc identifier :

(47) $$\left\{\begin{aligned} \frac{1}{2m}\sum I_x^2 &= \frac{1}{4\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left|\frac{\partial F}{\partial x}\right|^2 dxdy, \\ \frac{1}{2m}\sum I_y^2 &= \frac{1}{4\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-}^{+\infty}\left|\frac{\partial F}{\partial y}\right|^2 dxdy. \end{aligned}\right.$$

Joignons-y l'identité des énergies :

(48) $$\sum w = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} | F(x, y) |^2 dxdy.$$

Si les figures de diffraction des deux types d'énergie rayonnante sont identiques, il existe certainement deux fonctions complexes $F(x, y)$ et $G(u, v)$ liées par la transformation de Fourier dont les carrés des modules donnent les distributions superficielles et angulaires d'énergie relatives au plan xOy. La distribution superficielle est entachée *a priori* d'une incertitude liée à la limitation du domaine des uv ; mais cette erreur, évaluée en énergie, doit rester minime :

c'est l'incertitude fatale sur tout objet connu seulement par une image.

L'identité théorique que je suppose ici entre les figures de diffraction des deux types de rayonnement ne doit pas être confondue avec une identité réelle. Il n'est pas du tout évident que le même diaphragme, ou plus exactement le même écran diffractant, donne la même figure de diffraction avec un train d'ondes et un faisceau de corpuscules de vitesse équivalente. Les seules expériences précises ont été faites pour des rayonnements de très grandes fréquences. La diffraction est alors un phénomène moléculaire ou atomique. L'épaisseur de l'écran ne peut plus être négligée et celui-ci doit être traité comme un milieu diffractant à trois dimensions. La différence n'est pas considérable en ce qui concerne les formes mathématiques qui restent analogues et nous permettent de raisonner sur les écrans à deux dimensions qui sont une approximation suffisante pour les longueurs d'onde moyennes. Mais on peut prévoir que dans le domaine des hautes fréquences, la diffraction doit être essentiellement un *effet de bord* qui doit dépendre des propriétés spécifiques des écrans et de la nature du rayonnement.

Le parallélisme des calculs des figures de diffraction données par les ondes et les corpuscules est, on le sait, un aspect fondamental de la mécanique ondulatoire. La forme très élémentaire sous laquelle nous l'effleurons ici permet quelques remarques :

1° Les équations de propagation ou de diffraction que l'on peut tirer de l'analogie de forme avec la diffraction des ondes sont toujours des équations intégrales analogues à (*47*) et (*48*). Elles ne concernent jamais qu'un ensemble de corpuscules. C'est un fait bien connu que la mécanique ondulatoire est pour la diffraction du rayonnement corpusculaire une mécanique statistique. On peut donc penser qu'un ensemble de corpuscules, donnant lieu aux mêmes phénomènes de diffraction que des ondes permanentes et indéfinies, possède avec elles des analogies de structure.

Par contre, puisque ces équations de la diffraction sont insuffisantes pour déterminer la trajectoire d'un corpuscule isolé, trajectoire cependant visible dans la chambre de Wilson et dont on ne peut admettre qu'elle soit physiquement indéterminée, nous devons penser que ces mêmes équations sont également insuffisantes pour déterminer les phénomènes de diffraction auxquels donne lieu le quantum isolé de lumière. Le principe des interférences, le principe de Huyghens, les énoncés que j'ai tirés antérieurement de l'identité de la transformation de Fourier et des phénomènes de diffraction à l'infini, sont des lois physiques valables pour des ensembles qui présentent sans doute des analogies de structure avec les ondes permanentes et indéfinies. Elles sont insuffisantes dès qu'il ne s'agit plus que de l'un de ces éléments isolés. Elles ne représentent qu'une partie des

lois réelles de propagation et de diffraction de l'énergie rayonnante.

2° Les équations (47) et (48) pourraient donner l'illusion que les éléments caractéristiques du mouvement d'une particule peuvent être mis en évidence dans $G(u, v)$ et les équations dérivées que la réciprocité de la transformation de Fourier permet de tirer de (6), (7), (10) et (11).

$$(49) \qquad uG(u, v) = \frac{1}{i2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial F(xy)}{\partial x} \, e^{-i2\pi(ux+vy)} dxdy$$

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} |G(u,v)|^2 = \int\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} F(x', y') \\ \qquad \text{Cong. } F(x'-x, y'-y) e^{-i2\pi(ux+vy)} dx'dy'dxdy \end{array} \right.$$

$$(51) \quad \left\{ \begin{array}{l} u^2 |G(u,v)|^2 = \frac{1}{4\pi^2} \int\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} F(x', y') \\ \qquad \text{Cong. } \frac{\partial_2 F(x'-x, y'-y)}{\partial x^2} e^{-i2\pi(ux+vy)} dx'dy'dxdy \end{array} \right.$$

et les équations parallèles à (49) et (51) relatives à y.

$|G(u, v)|^2$ et $G(u, v)$ sont, à des facteurs de dimensions près, des énergies et des quantités de mouvements, $uG(u, v)$ est dans les mêmes conditions la projection d'une quantité de mouvement sur l'axe Ox. Les seconds membres sont des intégrales de fonctions complexes, leurs sommes résultent non d'additions scalaires mais d'interférences. Or la nécessité de ces interférences n'apparaît pas dans le schéma élémentaire du corpuscule limité, dont la masse supporte l'énergie de rayonnement sous forme d'énergie cinétique. Il est impossible d'affirmer que les énergies des corpuscules s'additionnent toujours comme des grandeurs scalaires. En réalité le schéma du corpuscule porteur d'énergie cinétique est aussi loin de la réalité que le schéma des ondes permanentes et indéfinies. La réalité physique doit être plus complexe et également éloignée des deux schémas.

3° J'ai dit que la limitation du champ physique des uv et le principe de conservation de l'énergie faisait de $F(x, y)$ une répartition fictive n'ayant avec la distribution réelle, pour autant qu'elle puisse être définie, que la ressemblance d'une image avec son objet. Les différences peuvent rester négligeables tant qu'il s'agit de $F(x, y)$ elle-même, mais elles ne le sont plus quand il s'agit de ses dérivées. J'en donnerai un exemple théorique :

Supposons que le diaphragme soit une fente parallèle à l'axe des y :

$$(52) \qquad F_0(xy) = A_0(y) f_0(x).$$

$$(53) \qquad \left\{ \begin{array}{ll} f_0(x) = 1 & -X < x < +X \\ f_0(x) = 0 & x < -X, \; +X < x. \end{array} \right.$$

La figure de diffraction correspondante est définie par les équations :

$$(54)\qquad \begin{cases} G(u,v) = 2XB(v)\,\dfrac{\sin 2\pi uX}{2\pi uX} & -1 < u < +1 \\ G(u,v) = 0 & u < -1,\ +1 < u. \end{cases}$$

La pupille exacte est :

$$(55)\qquad F(x,y) = A(y)f(x)$$

avec :

$$(56)\qquad f(x) = \int_{-1}^{+1} \frac{\sin 2\pi uX}{2\pi uX}\, e^{i2\pi ux} du.$$

J'ai donné ailleurs le développement des calculs [8]. $f(x)$ est donnée en fonction de sinus intégraux :

$$(57)\qquad f(x) = 2\left\{ \mathrm{Si}\, 2\pi(X+x) + \mathrm{Si}\, 2\pi(X-x) \right\}$$

les Si changeant de signe avec les arcs. La figure 5 donne les deux fonctions $f_0(x)$ et $f(x)$ pour une valeur particulière de X, les franges

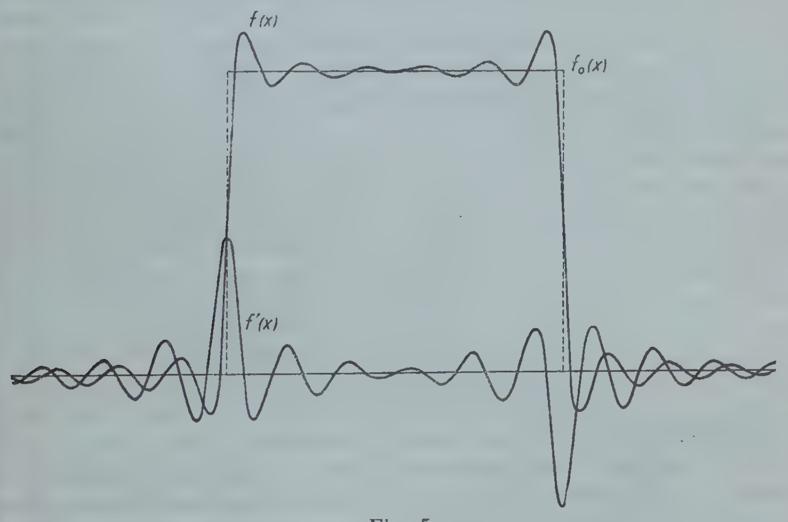


Fig. 5.

au milieu de la fente changeant seules avec X et dans d'assez étroites limites.

La dérivée $\partial f/\partial x$ est :

$$(58)\qquad \frac{\partial f}{\partial x} = K\left\{ \frac{\sin 2\pi(X+x)}{2\pi(X+x)} - \frac{\sin 2\pi(X-x)}{2\pi(X-x)} \right\}.$$

Cette dérivée est représentée figure 5. Il est évident que le domaine efficace d'intégration de $F(x, y)$ coïncide avec le domaine de $F_0(x, y)$, c'est-à-dire avec l'ouverture du diaphragme. Mais il est aussi évident que le domaine efficace d'intégration des dérivées de $F(x, y)$ et celui des seconds membres de (47) sont différents. Dans le calcul des moments $uG(u, v)$ et $u^2 \mid G(u, v) \mid^2$, les parties du plan xOy *extérieures* à l'ouverture du diaphragme ont autant d'importance que la partie *intérieure*. Dans les intégrales (47) ces parties extérieures ne peuvent être négligées : pour une fente large, elles représentent à peu près la moitié de la valeur du second membre. Les négliger revient à négliger toute l'énergie rayonnante fortement déviée par la diffraction. C'est évidemment ce que fait l'Optique physique classique quand elle limite au domaine paraxial la valeur de ses calculs.

Si nous voulons attribuer une réalité physique à $F(x, y)$ et à ses dérivées nous sommes conduits à admettre que le flux d'énergie rayonnante qui traverse le diaphragme est diffracté par des impulsions qui proviennent de tout l'espace qui est offert à sa propagation au delà de l'obstacle limitant ce diaphragme et qu'il possède donc une étendue illimitée, qu'il soit constitué par des ondes ou par des corpuscules.

4° J'ai déjà fait remarquer que la notion d'énergie rayonnante était intimement liée à celle d'espace. Il est curieux d'examiner de ce point de vue les deux membres des équations (47) qui se rapportent le premier au schéma corpusculaire, le second au schéma des ondes permanentes et indéfinies. Dans le schéma corpusculaire la substance même du rayonnement est réduite à un ensemble de points ou tout au plus de particules d'étendue limitée. Les actions qui amènent la diffraction sont alors attribuées à la matière immobile de l'écran diffractant et aux champs de forces qu'elle exerce. Dans le schéma des ondes permanentes et indéfinies c'est le rayonnement qui possède l'extension dans l'espace et l'écran n'a ni extension ni action en dehors des discontinuités qui le limitent ; les actions qui amènent la diffraction sont des interférences entre parties du rayonnement c'est-à-dire des actions intérieures au rayonnement. *Dans les deux schémas la cause physique appartient à celui des deux agents, matière diffractante ou rayonnement, qui possède l'extension ou tout au moins la différentiation dans l'espace.* De ce point de vue, la liaison d'une probabilité continue à un ensemble discontinu de corpuscules finis incapables de remplir l'étendue, paraît un artifice mathématique pour lui restituer cette étendue sans laquelle on ne pourrait concevoir, semble-t-il, la tendance interne, du rayonnement à la diffraction.

QUATRIÈME PARTIE

LA DÉFINITION MINIMUM DE LA COHÉRENCE ET L'ORDRE DE GRANDEUR

J'entends par définition minimum celle qui fait intervenir la proportion minimum d'hypothèse et la proportion maximum de faits classés et indiscutables. Dans un travail antérieur [11] jai donné déjà une définition minimum de la longueur d'onde appuyée sur des propriétés générales des images des objets étendus et ponctuels et sur la limite des pouvoirs de transmission et de résolution. On peut la présenter ici comme un aspect de l'énoncé du principe de Huyghens que j'ai donné dans la première partie de ce travail. La seule donnée directe de l'expérience étant une répartition d'énergie :

La distribution d'énergie rayonnante le long d'une droite quelconque est représentée par une intégrale de Fourier limitée dont la période limite est la moitié de la longueur d'onde du rayonnement.

Pour étendre légitimement aux rayonnements corpusculaires une théorie générale de la diffraction, il est nécessaire d'étendre à ceux-ci la notion essentielle de cohérence. Or dans toute l'Optique classique des rayonnements optiques, cette notion est étroitement liée à l'hypothèse de la propagation par ondes, à l'existence de différences de phase constante entre les divers points de l'espace, en dernière analyse à la constante de cet argument de $F(x, y)$ et des fonctions analogues qui disparaît des relations où l'on peut mettre en parallèle les deux types de rayonnement. Expérimentalement c'est l'incohérence absolue qui paraît la plus facile à définir :

Les énergies qui proviennent de points différents d'un corps lumineux sont incohérentes et s'additionnent sur les matières réceptrices comme des grandeurs scalaires toujours positives.

La cohérence n'est jamais vraiment définie que par les conditions expérimentales où l'on peut observer les phénomènes de diffraction (ou d'interférence). Elles reviennent toujours à définir la source ponctuelle par des dimensions limites linéaires ou angulaires. Ces conditions ne permettent jamais qu'une *cohérence approchée* à l'intérieur d'un domaine spatial fini. Les phénomènes de diffraction paraxiale permettent d'en discuter les deux cas schématiques principaux. J'adopte pour les exposer le langage de l'Optique classique de la propagation par ondes : il est commode et les résultats numériques auxquels il conduit, quelle que soit la valeur des hypothèses et pos-

tulats qui lui servent de base, rendent un compte exact de l'expérience.

1° Les éléments d'un domaine S du plan xOy sont des sources incohérentes que je suppose identiques pour simplifier les équations. Soit A l'une d'elles, soit $G(u, v)$ la distribution à l'infini qui lui est due. Dans l'hypothèse du mouvement vibratoire, cette fonction doit être multipliée par une exponentielle imaginaire fonction linéaire du temps. L'incohérence étant attribuée à des variations irrégulières et même discontinues de la phase nous écrirons donc la distribution à l'infini due à A sous la forme :

$$A(u, v) = \mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{e}^{i\varphi(t)}G(u, v) \tag{59}$$

la fonction $\varphi(t)$ représentant les variations irrégulières de phases particulières à l'élément A. Un deuxième, A', dont le site dérive de celui de A par la translation δx, δy donne une distribution à l'infini qui ne diffère que par la translation et une nouvelle loi d'irrégularité $\varphi'(t)$:

$$A'(u, v) = \mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{e}^{i\varphi'(t)}G(u, v)\mathrm{e}^{-i2\pi(u\delta x + v\delta y)}. \tag{60}$$

Il y aura cohérence approchée à l'intérieur du domaine D, dans la mesure où $G(u, v)$ sera la seule fonction de u et v restant en facteur dans une somme de fonctions A et A', et par conséquent dans la mesure où les variations du dernier facteur exponentiel de (60) resteront négligeables pour tous les couples de points du domaine S. La quantité $(u\delta x + v\delta y)$ doit donc rester très petite et c'est cette condition qui lie les domaines D et S. On admet généralement que la cohérence approchée cesse dès que ce facteur dépasse 0,5. En acceptant la condition de Lord Rayleight elle est encore suffisante pour une valeur de 0,25.

Dans certains cas il suffit qu'un seul des deux produits $u\delta x$ ou $v\delta y$ satisfasse à la condition ; c'est évidemment le cas si les phénomènes observés sont calculables avec des fonctions F et G d'une seule variable.

2° On veut réaliser la cohérence approchée dans un domaine D du plan des x, y, les sources incohérentes occupant à l'infini un domaine S des u, v. Avec des notations analogues aux précédentes, on retrouve des résultats analogues :

$$A(x, y) = \mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{e}^{i\varphi(t)}F(x, y) \tag{61}$$

$$A'(x, y) = \mathrm{e}^{i\omega t}\mathrm{e}^{i\varphi'(t)}F(x, y)\mathrm{e}^{-i2\pi(\delta u x + \delta v y)}. \tag{62}$$

Les variations de l'exponentielle imaginaire qui termine (62) devant encore rester négligeables à l'intérieur des mêmes limites.

Au point de vue purement formel l'étendue du domaine incohé-

rent S est limitée par l'étendue du domaine D auquel on impose une *concordance* suffisante des différences d'arguments qui résultent des différences de chemins optiques. Ici encore, constatons-le, le temps disparaît des définitions essentielles.

La cohérence parfaite, absolue pourrait-on dire, apparaît à la limite comme une propriété des seules sources de dimensions linéaires ou angulaires nulles. Dans le domaine des radiations moyennes, où la réflexion et la réfraction permettent des appareils et des expériences variées, cette proposition ne paraît pas souffrir de difficultés. Pratiquement la réalisation des sources ponctuelles n'est limitée que par l'abaissement de la quantité d'énergie mise en jeu. Les franges à l'infini des lames épaisses fournissent même l'exemple, unique je crois, d'un domaine S théoriquement ponctuel : la source S est une direction à travers un espace où se propage un rayonnement d'origine quelconque. Je dis théoriquement parce qu'en fait le domaine D occupé par les lames est toujours petit et qu'une cohérence approchée suffirait à l'observation des interférences.

Ces définitions de la cohérence deviennent de plus en plus difficiles à maintenir quand on s'enfonce dans l'échelle des longueurs d'ondes. L'émission et l'absorption y deviennent évidemment des phénomènes atomiques. L'atome est la source la plus petite et ses dimensions deviennent du même ordre que les longueurs d'onde puis supérieures. Il est intéressant de voir ce que deviennent à cette échelle les formes mathématiques suffisantes pour les rayonnements de grandes et moyennes longueurs d'onde. Je ne me fais aucune illusion sur le sens physique de ces calculs qui ne sont justifiés que par le succès de calculs analogues dans l'étude des diffractions cristallines.

La source est maintenant une fonction des trois variables $P(x, y, z)$. Les directions sont définies par les trois projections u, v, w d'un secteur unitaire négatif porté par cette direction. Comme dans le cas d'une source plane, la fonction représentant la distribution angulaire du mouvement est donnée par une transformation de Fourier :

$$(63) \qquad G(u, v, w) = \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} F(x, y, z) e^{-i2\pi(ux+vy+wz)} dxdydz.$$

La condition (*3*) qui limitait le champ réel d'intégration des u, v, devient ici :

$$(64) \qquad u^2 + v^2 + w^2 = 1.$$

Nous pouvons imaginer les distributions $F(x, y, z)$ et $G(u, v, w)$ comme des répartitions de densités complexes ou réelles dans des espaces à trois dimensions. La partie connue de $G(u, v, w)$ est la section de cette distribution par la sphère Σ de rayon 1. L'application du principe de conservation de l'énergie et du théorème de Planche-

rel nous oblige comme précédemment à définir $F(x, y, z)$ au moyen de la distribution angulaire $G(u, v, w)$ connue :

$$(65)\quad \iint\int_{\Sigma} |G(u, v, w)|^2 du dv dw = \iint\int_{-\infty}^{+\infty} |F(x, y, z)|^2 dx dy dz.$$

C'est par cette méthode, en utilisant l'équation réciproque de transformation, que l'on détermine les facteurs de structure ou *facteurs atomiques* et les densités moyennes des électrons planétaires dans les réseaux cristallins. Les sources étant alors triplement périodiques les intégrales de Fourier dégénèrent en séries.

$F(x, y, z)$ est donc représentée par une intégrale ou une série de Fourier limitée dont la plus petite période suivant les trois axes des x, y et z et par conséquent suivant une direction quelconque, est la longueur d'onde du rayonnement. C'est donc une fonction illimitée et l'on ne peut définir sa *ponctualité* que comme un degré de condensation autour d'un centre. Pour définir le plus haut degré de ponctualité nous pouvons adopter une méthode analogue à celle que j'ai déjà employée au début de la première partie de ce travail. Définissons une source $F_0(x, y, z)$ comme un point. Pour simplifier les calculs je le suppose à l'origine des coordonnées. Sa transformée $G_0(u, v, w)$ est une constante réelle dans tout l'espace u, v, w. Il ne faut conserver pour définir le $G(u, v, w)$ effectif que la section de G_0 par la sphère. La transformée de cette nouvelle fonction est aisément intégrable. Elle a les symétries de la sphère et peut être donnée comme une fonction de la distance ρ à l'origine :

$$(66)\qquad F(\rho) = K\frac{\sin 2\pi\rho}{2\pi\rho}.$$

C'est une distribution analogue à celle de la figure classique de diffraction de la fente et qui présente une *frange centrale* dont le diamètre est égal à la longueur d'onde.

Par déplacement δx, δy, δz, nous retomberons sur une équation analogue à (60). Deux sources voisines A et A', incohérentes, donnent sur la sphère Σ des états de mouvements :

$$(67)\qquad A(u, v, w) = e^{i\omega t} e^{i\varphi(t)} G(u, v, w).$$

$$(68)\qquad A'(u, v, w) = e^{i\omega t} e^{i\varphi'(t)} G(u, v, w) e^{-i2\pi(u\delta x + v\delta y + w\delta z)}.$$

Ici encore la concordance approchée dans un domaine D des u, v, w exige une limitation S du volume contenant le déplacement δx, δy, δz. Je n'insiste pas, mais avant de discuter les conséquences des structures atomique et quantique de la matière et du rayonnement, je me permettrai une utile disgression.

Les sources incohérentes, que l'on utilise dans les expériences d'interférence et de diffraction des longueurs d'onde moyenne, appar-

tiennent à deux types que l'on peut appeler : les sources primaires et les sources secondaires. Les sources primaires sont les matières émettant la lumière : solides, liquides ou gaz. Les sources secondaires ne sont pas lumineuses par elles-mêmes : ce sont des trous ou des fentes percées dans des écrans opaques, ce sont des images ou des focales et quelquefois des substances diffusantes ou diffractantes, toutes éclairées plus ou moins directement par des sources primaires. Au point de vue mathématique le passage de la source à trois dimensions à la source à deux dimensions définies par un diaphragme ne présente aucune difficulté. Au point de vue physique on admet que les points de la source secondaire ont même type d'incohérence que les points de la source primaire, et que la non-concordance des différences de phase entre les points de la source secondaire a même conséquence que la différence d'origine dans la source primaire dont on a posé *a priori* qu'elle interdisait l'addition vectorielle. Des sources primaires et secondaires de mêmes dimensions apparentes sont strictement identiques et si l'on veut faire abstraction de l'hypothèse de la propagation par ondes : tout se passe comme si l'on admettait que l'énergie incohérente possède indéfiniment les mêmes propriétés d'addition scalaire, la cohérence étant uniquement une question de dimension des sources [13].

Il est évident que la définition minimum de la cohérence qui résume les conditions expérimentales de cohérence approchée pour les longueurs d'onde moyennes cesse d'être valable dès que la longueur d'onde du rayonnement est du même ordre de grandeur que le diamètre des atomes et les distances interatomiques ou intermoléculaires. Elle provenait en effet de la conjonction de deux propriétés hétérogènes des sources primaires :

1° Les radiations moyennes sont émises soit par des atomes ou des molécules indépendantes, soit par des solides ou des liquides dont le mécanisme d'émission est évidemment moins connu mais semble encore faire intervenir des volumes de l'ordre des volumes atomiques ou moléculaires. Dans tous les cas les petites et très petites longueurs d'onde sont émises par des atomes. L'émetteur primaire que l'on a toutes raisons de supposer cohérent puisque son état *définit* la fréquence émise, a donc de très petites dimensions par rapport aux longueurs d'onde moyennes et aux dimensions de la *frange* centrale qui représente la condensation maximum de l'émetteur cohérent. Dans les limites de l'expérience l'émetteur *ponctuel* n'est donc pas une hypothèse absurde.

2° Les sources matérielles susceptibles de réaliser la cohérence approchée dans les domaines angulaires de propagation pratiquement explorables sont encore assez étendues pour contenir un très grand nombre d'émetteurs élémentaires. Ces sources quasi ponctuelles ont, de ce fait, la propriété exceptionnelle de rayonner égale-

ment dans toutes les directions. Il était donc logique d'admettre que les variations relatives d'étendue des domaines D et S continuaient à suivre la même loi jusqu'à l'émetteur élémentaire ponctuel de cohérence absolue.

Or la première de ces propriétés est individuelle et la seconde statistique. Elles ne sont plus obligatoirement liées dès que le domaine S de cohérence absolue et la longueur d'onde s'abaissent aux dimensions de l'atome. La définition de la cohérence et ses aspects doivent changer complètement quand on rentre dans le domaine des rayons X et des rayonnements ondulatoires de longueur d'onde inférieure. C'est précisément dans ce domaine qu'ont été explorés les rayonnements corpusculaires équivalents.

Or, dans la conception usuelle, le corpuscule occupe un volume limité et son énergie cinétique n'est disponible qu'à l'intérieur d'un cylindre étroit gainant sa trajectoire et visible dans la chambre de Wilson. Si l'on admet que seul un ensemble nombreux de corpuscules peut être comparé à un train d'ondes étendu, il devient impossible de réduire indéfiniment les dimensions des sources. Au-dessous d'une certaine longueur d'onde, S ne peut plus être réduit et D diminue de ce fait de plus en plus avec la longueur d'onde. La relation fondamentale entre S et D qui était la définition minimum de la cohérence approchée pour les longueurs d'onde moyennes n'a plus aucun sens.

Il est d'autre part impossible de définir une cohérence absolue comme limite de la cohérence approchée. La source ponctuelle n'émet plus qu'un corpuscule ou tout au plus un nombre limité et petit de corpuscules : S et D s'annulent simultanément.

Il semble bien que les conclusions soient identiques pour les rayonnements ondulatoires dans le même domaine de fréquences. L'émission est certainement atomique quel que soit l'état physique des sources. Elle est réglée par la condition des quanta. Le quantum d'énergie rayonnante émis par un atome est toujours absorbé soit en totalité soit par fractions successives par un autre atome. On ne peut que constater le transfert du quantum entre deux volumes finis par un mécanisme dont le détail nous reste encore inconnu. La relation entre deux domaines S et D, l'un linéaire l'autre angulaire, dégénère en une liaison entre deux domaines linéaires finis et la relation fondamentale qui servait de base expérimentale à la notion de cohérence ne subsiste plus.

Ce qui achève cet aspect singulier du quantum d'énergie rayonnante c'est le grand nombre de cas où l'on constate l'addition et surtout l'accumulation de quanta *en énergie* sur les matières réceptrices. L'effet Compton donne même l'exemple de la subdivision d'un quantum en un quantum plus faible et une énergie cinétique de corpuscule. L'énergie du quantum s'introduit dans tous ces échanges

comme une grandeur scalaire toujours positive. Le dernier phénomène attribuable aux interférences de grandeurs vectorielles est la diffraction des rayons X par les atomes des réseaux cristallins et des substances amorphes où l'intervalle constant et la périodicité du réseau dégénèrent en distance moyenne. Mais il est utile de souligner tout ce que ces phénomènes de diffraction atomique présentent de singulier.

La théorie des phénomènes de diffraction cristalline est analogue à celle des interférences des lames à faces parallèles dont j'ai déjà signalé le caractère exceptionnel. La source cohérente y est définie par une direction de propagation, et le domaine angulaire S y a une étendue nulle. Il n'est pas étonnant de voir ce type d'interférence encore réalisable dans un domaine de fréquences où la cohérence approchée d'une source étendue devient difficile à réaliser et à concevoir. Mais il faut aussi remarquer que ce type de source cohérente est aussi aisément réalisable en rayonnement corpusculaire qu'en rayonnement par ondes homogènes. C'est donc le mécanisme de la diffraction qui peut établir des similitudes et des différences. Or le mécanisme de la diffraction par l'atome est totalement différent de la diffraction des rayonnements de longueur d'onde moyenne par des diaphragmes ou des obstacles. La seule analogie est l'existence de directions privilégiées dispersées périodiquement dans le cas des réseaux lignés et des réseaux cristallins.

J'ai donné ailleurs l'aspect que prend la théorie des réseaux dans la transformation de Fourier [3]. Les fonctions F et G n'ont plus qu'une variable. Un réseau A de traits infiniment fins a pour figure de diffraction dans l'espace u un autre réseau de raies fines B (fig. 6). En réalité les traits du réseau diffractant ne sont pas infiniment fins et ce réseau que je représente par la fonction $F(x)$ est la répétition périodique autour des points A d'une fonction $f(x)$. Cette dernière fonction possède dans l'espace u une tranformée $g(u)$. La figure de diffraction du réseau $F(x)$, qui est sa transformée, est donnée à une constante près par les ordonnées de $g(u)$ aux points B. Naturellement ces raies sont effectivement élargies par la diffraction supplémentaire due au fait que le réseau $F(x)$ est limité. A chaque raie B se substitue la figure de diffraction du diaphragme limitant le réseau.

La périodicité des raies de $G(u)$ est due à la périodicité des traits de $F(x)$. Leurs intensités sont uniquement liées à la forme du trait. La condition (*3*) de réalité de $G(u)$ ne laisse subsister des raies B que celles qui sont contenues à l'intérieur du domaine $-1+1$, mais ceci n'a d'importance que pour la définition de $f(x)$.

Un réseau cristallin quelconque peut être considéré comme la somme de plusieurs réseaux triplement périodiques simples. La transformation de Fourier étant additive, il nous suffira de considé-

rer l'un de ces réseaux $F(x, y, z)$. Comme dans le cas des réseaux lignés, les nœuds A du réseau $F(x, y, z)$ admettent comme transformée de Fourier un réseau réciproque de point B dans l'espace u, v, w, Les sources identiques répétées aux nœuds A sont définies par une fonction $f(x, y, z)$ qui admet dans l'espace u, v, w une transformée $g(u, v, w)$. Les *taches* données par la diffraction à travers le réseau F sont encore, à une constante près, les valeurs de $g(u, v, w)$ aux points B. Naturellement les seules taches effectivement observables et réelles sont celles qui correspondent aux points B situés sur la sphère de rayon 1 de l'espace u, v, w (condition (*64*)). On peut montrer que la rotation du réseau $F(x, y, z)$ devant le faisceau de rayons X

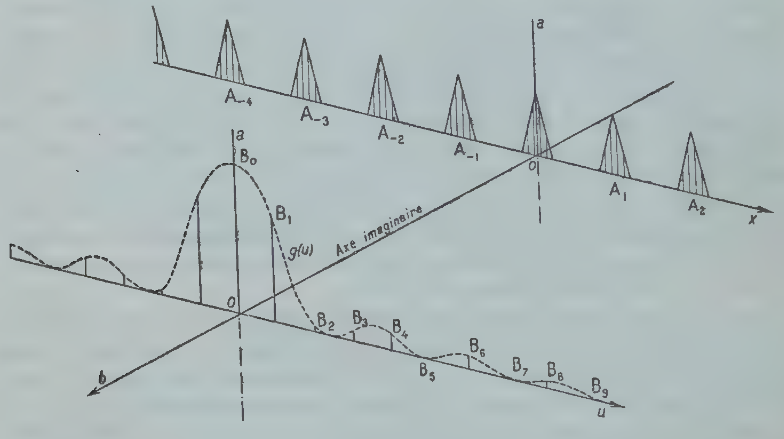


Fig. 6.

incident correspond à des translations de sa transformée $G(u, v, x)$. Un certain nombre de taches de $G(u, v, x)$ peuvent donc être amenées sur la sphère de rayon 1. Je laisse de côté les diffractions et incertitudes liées à la limitation de $F(x, y, z)$ et à celle du domaine réel d'intégration de $G(u, v, w)$.

Ici encore la périodicité des taches dans l'espace *uvw* est liée uniquement à la périodicité des nœuds dans le réseau cristallin mais l'intensité de ces taches est déterminée par la nature et la structure de l'atome diffractant. On sait que l'intensité totale diffractée par un atome croît avec son nombre atomique et que les intensités relatives des taches données par un réseau simple d'atomes identiques sont liées dans les théories modernes à la répartition des électrons planétaires autour de leurs noyaux. Toute l'intensité diffractée en dehors de la direction du faisceau incident est sous la dépendance étroite des propriétés spécifiques de l'écran diffractant. Il y a là une

différence essentielle entre les phénomènes de diffraction cristalline et les phénomènes de diffraction par les ouvertures et les obstacles dans le domaine des longueurs d'onde moyenne. Nous avons vu que dans le domaine paraxial ceux-ci paraissaient être des *effets de trou* liés aux propriétés intrinsèques du rayonnement, aux actions mutuelles de ses parties. Même si l'on interprète toute la diffraction des ouvertures comme un effet de bord, les propriétés spécifiques de la matière de l'écran ne laissent de traces visibles que dans le domaine de la diffraction éloignée. Dans la diffraction cristalline des rayons X la diffraction est partout un *effet spécifique de bord* et même un *effet spécifique d'écran.* Le domaine de l'effet de trou est réduit au

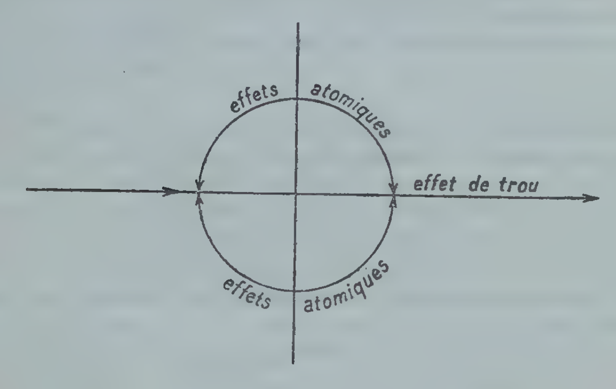


Fig. 7.

prolongement de la direction du faisceau incident (fig. 7, comparer fig. 3). Le phénomène de diffraction cristalline est donc analogue à ces phénomènes de diffraction éloignée devant lesquels les théories classiques de la diffraction des ondes viennent échouer.

Les grandeurs vectorielles introduites par la théorie de la propagation des ondes dans le domaine des radiations optiques moyennes jouent donc un rôle de plus en plus effacé à mesure que l'on s'enfonce vers les très petites longueurs d'onde. Elles se réfugient dans la mécanique intérieure de l'atome et de la molécule. Mais en ce qui concerne l'énergie rayonnante elle-même, elles interviennent de moins en moins dans la description des phénomènes intéressants. Chose extrêmement curieuse ce sont les rayonnements corpusculaires qui les manifestent le plus constamment par leur spin et leur vitesse, évidemment liée à leur trajectoire visible, aux lois de leurs chocs. Pour l'énergie rayonnante ondulatoire il ne subsiste plus guère que la notion de direction de propagation, sensible seulement par l'origine et le terme du rayonnement, et, naturellement, au-dessus de tout cela, les équations de propagation de Maxwell qui expliquent la

vitesse mais apparaissent comme un sacrement général ayant peu d'usage pratique.

Du côté des grandes et très grandes longueurs d'ondes dites hertziennes on rencontre un autre genre de difficultés. Ici les grandeurs vectorielles sont d'évidence et de mesure immédiates : champs, polarisations, courants. Ce que nous avons appelé la cohérence dans le domaine optique de longueurs d'ondes moyennes et qui exigeait des conditions spéciales de réalisation est ici la règle. Le seul souvenir qui subsiste encore des conditions de dimensions imposées aux sources est la difficulté croissante de production des ondes hertziennes à mesure que leur fréquence se rapproche des fréquences des radiations optiques. Du côté des très basses fréquences ces difficultés de cohérence ne subsistent plus. On peut actuellement imaginer la synchronisation, par radar, de deux sources situées sur la terre et sur la lune.

Il est nécessaire de souligner les différences profondes qui existent entre les ondes électromagnétiques caractérisées et les rayonnements d'apparence ondulatoire des régions optiques et inférieures.

1° Les grandeurs vectorielles mises en cause dans les oscillations et la propagation des ondes électro-magnétiques sont des grandeurs statistiques. Elles schématisent les propriétés d'ensembles : ensembles de particules électrisées en mouvement ; orientation moyenne de moments atomiques ou moléculaires, ou tout au moins polarisation d'un ensemble d'atomes ou de molécules ; ensemble d'actions électriques ou magnétiques de corpuscules, atomes ou molécules. Ce sont donc des valeurs moyennes et elles possèdent vis-à-vis des fréquences des propriétés spéciales que j'ai analysées ailleurs [12]. On ne peut leur attribuer une fréquence caractéristique unique qu'en première approximation. Le courant électrique d'un oscillateur, toutes les grandeurs vectorielles que l'on peut lier à son existence sont la somme d'éléments liés aux déplacements de toutes les particules de cet oscillateur. Soit N leur nombre, soit n la fréquence caractéristique, industrielle de cet oscillateur. Les variations en fonction du temps ou d'une coordonnée quelconque de l'espace de la grandeur vectorielle sont représentables par une intégrale de Fourier en fonction des fréquences ν relatives à la variable considérée.

Cette intégrale est la somme d'intégrales analogues relatives aux éléments de l'ensemble. Si l'ensemble est assez nombreux la distribution des modules entre les fréquences aura l'allure indiquée par la figure 8. Dans les basses fréquences la composition des éléments ne laisse subsister qu'une seule fréquence ou tout au moins une bande étroite de fréquences autour de la valeur n : c'est la *fréquence d'ensemble* n. Ce qu'il subsiste de structure fine donne une ou plusieurs bandes de fréquences vers l'ordre Nn et au delà. Les lacunes qui isolent la fréquence n d'ensemble des bandes de structure fine se

vident et s'élargissent à mesure que N augmente. En attribuant au phénomène oscillatoire produit la seule fréquence n, on néglige donc les fréquences réelles, caractéristiques, que peuvent présenter les éléments de l'ensemble.

Il n'en subsiste plus que des traces lointaines. Nous verrons ultérieurement que ces traces peuvent disparaître entièrement sous certaines conditions. Lorsque la fréquence n tend vers zéro, c'est-à-dire quand les courants oscillants se fixent en courants continus, ces traces subsistent seules dans le domaine des fréquences non nulles. Il est prouvé par l'expérience qu'elles sont sensibles pour les ensembles peu nombreux et l'on a pu mettre en évidence les fluctuations d'intensité des courants faibles, les discontinuités des polarisations et dépolarisations magnétiques.

L'attribution à l'onde électromagnétique d'une fréquence n unique est donc une approximation qui supprime les fréquences élevées de structure fine. J'ai montré ailleurs [12] que le geste était celui par lequel on passe de l'intégrale représentant un ensemble dispersé à celle qui représente la fonction probabilité de dispersion de cet ensemble réel. Ici l'amplitude de l'onde de fréquence n représente, pour les éléments, une densité, une probabilité. La fréquence n de l'onde est donc quelque chose de tout à fait différent des fréquences qui caractérisent un quantum, un électron et qui sont déterminées par l'origine du premier, la vitesse du second, et sont des caractéristiques individuelles absolues.

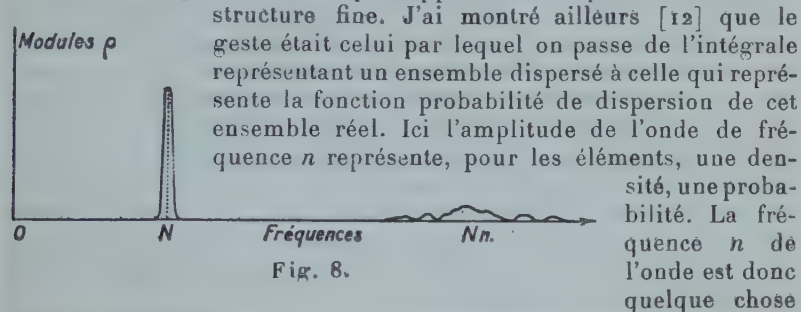


Fig. 8.

2° La quantification des états et des transferts d'énergie paraît, dans le domaine des ondes hertziennes, une règle secondaire, dont l'intérêt ne se fait sentir qu'aux confins des phénomènes. Les quantités d'énergie mises en jeu sont grandes, les grandeurs statistique, intéressent des collections considérables d'atomes et de molécules : l'émission, l'absorption, toutes les transformations de l'énergie rayonnante qui la rendent sensible, cessent souvent d'être atomiques ou moléculaires pour devenir molaires.

Mais enfin, comme les ensembles matériels les plus homogènes se résolvent toujours en corpuscules, atomes ou molécules, on doit bien admettre avec Heisenberg que les ondes statistiques résultent de la composition de quanta transférés entre éléments de ces ensembles matériels. Ces quanta ne peuvent être identiques et nous sommes obligés de constater que, pour réaliser la cohérence des ondes régu-

lières de basse fréquence, il nous faut composer des collections de quanta ou de photons de natures et d'origines diverses. La règle d'incohérence que j'ai énoncée au début de ce chapitre et qui est d'une application constante en Optique physique, dans le domaine des longueurs d'ondes moyennes, ne peut plus s'appliquer ici. Il peut évidemment y avoir composition vectorielle entre énergies rayonnées par des points différents et même éloignés d'une source.

Cependant l'énergie se conservant nous devons admettre que les quanta émis par un ensemble matériel se retrouvent au total additionnés finalement sur d'autres ensembles matériels : la distinction classique entre les deux types d'addition vectorielle et scalaire des énergies cohérentes ou incohérentes perd tout sens. Si nous retournons au domaine des émissions et absorptions strictement atomiques des longueurs d'ondes moyennes et inférieures il est difficile de lui en retrouver un. Si chaque atome émet ou absorbe son quantum, pour satisfaire le principe de conservation de l'énergie, il faudra bien que des quanta différents, s'ils s'additionnent quelque part, s'additionnent en grandeurs scalaires. Ils peuvent peut-être donner lieu en se superposant à des compositions de grandeurs vectorielles mais ce n'est pas de la grandeur de la résultante que peut dépendre la quantité d'énergie disponible, elle est la somme scalaire des quanta présents. La résultante peut tout au plus influer sur la probabilité de transformation, d'absorption, de tout ou partie de cette énergie. Dans la théorie quantique des échanges d'énergie rayonnante, l'incohérence des énergies émises par des atomes différents n'est en somme qu'une forme de la conservation de l'énergie.

3° Chose curieuse, le domaine des fréquences où s'estompe la personnalité des quanta est aussi celui où l'on peut introduire avec le plus de succès l'oscillateur et la résonance. L'oscillateur type est défini par l'équation différentielle linéaire de second ordre sans second membre. Le second membre, quand il existe, représente l'apport d'énergie extérieure. Il y a, entre cet oscillateur des basses fréquences et l'atome aux niveaux énergétiques quantifiés des hautes fréquences, une différence qui doit être soulignée. L'oscillateur existe, en tant que récepteur, indépendamment de tout second membre et de toute excitation. L'oscillateur « répond » toujours et à tout instant et de ce fait une perturbation de durée limitée peut être légitimement développée en intégrale de Fourier dans la durée infinie du temps ou tout au moins dans la durée de l'oscillateur.

Dans le domaine des radiations de haute fréquence, l'absorption d'un quantum par un atome est une *crise*, un *accident* qui paraît souvent exiger des conditions spéciales et même exceptionnelles. L'atome n'est certainement pas toujours disponible et l'on comprend que des actions progressives et inévitables comme la résonance ne soient plus évidentes. La disparition du quantum absorbé est un tout dont le bilan énergétique est seul visible. La fréquence, la longueur

d'onde caractéristique du quantum sont des caractères extrinsèques, presque un numéro, dont on saisit mal le rapport avec la structure de l'énergie rayonnante et son mode d'action sur le récepteur. La « cohérence » ne peut évidemment pas avoir la même définition sur toute l'étendue de l'échelle des fréquences et les conditions expérimentales qui la réalisent doivent, elles aussi, évoluer. L'idée de cohérence s'est introduite dans le domaine moyen des radiations optiques par la rencontre de conceptions et de faits qui ne sont bien définis que pour les fréquences extrêmes : la propagation d'ondes et de perturbations électromagnétiques représentées par des grandeurs vectorielles susceptibles de composition et les localisations initiale et finale dans les atomes ou les molécules des quanta transférés. La « cohérence » change d'aspect avec l'ordre de grandeur de la longueur d'onde.

Les ondes hertziennes, après les ondes mécaniques des fluides, ont fourni un modèle simple de propagation et les notions de phase, de chemin optique, d'interférence. Or, nous l'avons vu, elles ne réalisent jamais complètement la cohérence véritable, mais seulement ce que j'appellerai une *concordance statistique*, réduite aux termes de basse fréquence. Toute la structure fine qui relève des hautes fréquences lui échappe. Ces ondes larges sont cohérentes comme la houle, à condition de négliger le clapotis, l'écume et les rides capillaires. Les conditions où ces ondes sont produites font de la source un ensemble matériel étendu où la *cohérence* de l'émission n'est qu'une *concordance statistique* entre les émissions de ses parties. Dans le domaine des quanta et de l'émission atomique et moléculaire l'unité de la source est automatiquement réalisée. Il est difficile d'imaginer pour l'atome ou la molécule et son émission une structure fine analogue à la précédente. Elle est inconciliable avec l'émission par quanta et sa liaison avec la fréquence caractéristique. Il n'y a pas d'énergie disponible pour l'émission de fréquences supérieures et si la perturbation qui transporte l'énergie du quantum est représentable par une intégrale de Fourier, la fréquence caractéristique a bien plus de chances d'être une limite supérieure qu'une valeur moyenne et surtout une résultante inférieure. Si l'on accepte que la propagation est faite ou au moins accompagnée d'une perturbation électromagnétique, c'est dans ce domaine que nous devons trouver le modèle de *la cohérence absolue*. D'autre part l'individualité des échanges d'énergie, le fait que les bilans énergétiques sont toujours des sommes de quanta répartis entre des atomes ou des molécules, justifient l'additivité scalaire des quanta et leur incohérence.

Dans le domaine moyen de l'émission thermique et des émissions atomiques et moléculaires, il est impossible de réaliser une concordance entre les émissions particulaires à l'intérieur des sources étendues. Le mécanisme de l'émission n'est plus le même et, en somme, il n'est plus certain que la perturbation propagée ait la simplicité de

l'onde hertzienne sinusoïdale. C'est à cette non-concordance que la cohérence doit l'aspect très particulier qu'elle présente dans l'Optique classique. La source suffisamment ponctuelle qui réalise la cohérence approchée tend à réaliser l'atome, source absolument cohérente mais, comme la source d'ondes hertziennes, elle renferme encore un grand nombre de sources élémentaires et possède comme celle-ci la propriété exceptionnelle de rayonner dans toutes les directions. C'est un être hybride que l'on ne peut prendre comme type général.

Il n'existe donc pas *une* cohérence mais *deux* types de cohérence auxquels on peut appliquer les dénominations que j'ai déjà utilisées. Elles correspondent d'ailleurs très probablement à deux phénomènes physiques différents.

Les ondes hertziennes présentent de la *concordance statistique*. Les quanta atomiques et moléculaires d'origines différentes sont *incohérents ;* par opposition on définira le quantum comme étant *cohérent*. Il n'existe donc pas de définition minimum de la cohérence qui est étroitement liée à une conception encore théorique de la propagation du quantum. Celle que l'on peut donner à partir des expériences d'interférence sur les longueurs d'ondes moyennes n'a qu'une valeur locale. Les théories classiques qui se fondent sur elle pour expliquer les phénomènes d'interférence et de diffraction n'ont donc elles aussi qu'une valeur locale.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. v. Laue. — Interferenz und Beugung. *Hand. d. Experimentalphysik*, **18**, Leipzig (1928).
2. J. Picht. — *Optische Abbildung*. Fr. Vielweg. Braunschweig (1931).
3. P. M. Duffieux. — *L'Intégrale de Fourier et quelques applications à l'Optique (sous presse)*.
4. P. M. Duffieux. — *C. R.*, **220** (1945), 864.
5. P. M. Duffieux. — *C. R.*, **220** (1945), 911.
6. L. Rayleigh. — *Phil. Mag.* [6], **33** (1917), 161.
7. Barneji. — *Phil. Mag.* [6], **37** (1919), 112.
8. P. M. Duffieux et coll. — *Ann. de Phys.* [11], **19** (1944), 355.
9. P. M. Duffieux. — *Cah. de Phys.*, **19** (1944), 76.
10. G. du Marache. — *C. R.*, **224** (1946).
11. P. M. Duffieux. — *Ann. de Phys.* [11], **14** (1940), 202.
12. P. M. Duffieux. — *Ann. de Phys.* [11], **17** (1942), 209.
13. F. Zernike. — *Physica* [5], **8** (1938), 785.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 1er TRIMESTRE, No D'ORDRE 540, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. No 618. — 2-1947.

RÉFLEXION SÉLECTIVE ET RÉFLEXION MÉTALLIQUE [1]

Par Henri ARZELIÈS

SOMMAIRE. — Le présent mémoire fait suite au mémoire sur la réflexion vitreuse, paru dans les *Annales de Physique* (janvier 1946). Il en généralise les résultats au cas de milieux absorbants quelconques en s'inspirant des mêmes idées directrices.

J'ai déjà insisté, à propos de la réflexion totale vitreuse, sur la nécessité de définir avec précision les paramètres complexes que l'on peut être amené à utiliser. Le procédé d'interprétation de Fresnel, généralisé et appliqué sans justification, a conduit certains auteurs à des résultats erronés (calcul de l'onde évanescente réfractée, théorie des lames). Avec la théorie électromagnétique, il est possible de donner de la réflexion totale une théorie simple et complète, basée sur les relations de passage et sur des postulats clairement posés ; il convient donc d'abandonner le procédé de Fresnel, tout en rappelant qu'il fut, entre les mains de ce physicien de génie, un merveilleux instrument d'intuition.

La réflexion métallique présente un phénomène historique analogue. Cauchy obtint les premières formules de la réflexion métallique en s'inspirant des idées de Fresnel sur la réflexion totale ; il utilisait les formules de la réflexion vitreuse non totale et les interprétait à l'aide d'un indice de réfraction complexe. Ce procédé se transporte aisément en théorie électromagnétique, où il semble recevoir sa justification théorique ; la généralisation au cas de milieux absorbants sélectifs ne présente aucune difficulté.

Les résultats sont corrects dans le cas particulier où le premier milieu est un diélectrique transparent et pour l'onde réfléchie. La méthode conduit, au contraire, à des résultats erronés, si on l'applique au calcul de l'onde réfractée, si on veut la généraliser au cas de deux milieux absorbants au contact. Cela résulte de la théorie directe.

J'estime donc qu'il faut abandonner ces procédés de calcul, bien qu'ils soient devenus classiques dans les exposés, et rejeter également les notions d'angle de réfraction et de pouvoir inducteur spécifique complexes. La théorie directe, utilisant des postulats clairement posés et des

(1) Par suite de la généralité du sujet, je me suis abstenu de toute question bibliographique ; les références qui sont parfois données à titre de précision complémentaire ne prétendent nullement être complètes.

notions définies avec précision, me paraît préférable, aussi bien pour les recherches que pour les exposés généraux. C'est la conclusion des deux mémoires, et cette idée générale est, à mon sens, plus importante que les formules nouvelles apportées.

Le mémoire qui suit est une application de cette idée ; il traite le cas général de deux milieux absorbants quelconques au contact.

Chaque fois que cela est possible je m'inspire des formules classiques de la réflexion métallique, pour le choix des paramètres et la présentation des résultats. Le meilleur hommage à rendre au génie de Fresnel et de Cauchy est en effet, je crois, de conserver l'essentiel de leurs formules tout en évitant que leurs méthodes intuitives soient génératrices d'erreurs.

Les résultats obtenus sont appliqués à la théorie des lames absorbantes et à celle du prisme absorbant.

Enfin, un chapitre étudie les méthodes de détermination expérimentale des deux paramètres caractéristiques d'un milieu absorbant quelconque, lorsque la susceptibilité magnétique est nulle. Cette étude, dont l'intérêt m'a été signalé par M. Cabannes, est à l'origine du présent mémoire.

Remarque. — Je conserve, dans ce qui suit, les expressions de « réflexion vitreuse » et de « réflexion métallique » ; bien que peu rationnelles, elles sont consacrées par l'usage, et ont un sens précis pour les physiciens. Toutefois, si j'avais à écrire un exposé général des phénomènes de réflexion, j'introduirais peut-être des appellations nouvelles basées sur les deux caractères essentiels suivants : les milieux considérés sont transparents ou absorbants, la réflexion est ou n'est pas sélective.

CHAPITRE PREMIER

Introduction générale.

A. — Equations fondamentales

1° [§ 1]. **Relations de Lorentz-Maxwell.** — Les relations de base pour le présent mémoire sont :

$$\overrightarrow{\text{rot}\, e} = -\frac{\partial B}{\partial t} \qquad \text{div}\, \vec{e} = 0$$

$$\overrightarrow{\text{rot}\, m} = K_0 \frac{\partial \vec{e}}{\partial t} + 4\pi \vec{J} \qquad \text{div}\, \vec{m} = 0$$

en utilisant les unités électromagnétiques C. G. S. B est le vecteur induction.

$\vec{J}$ est le courant réel, c'est-à-dire correspond à un déplacement de charges vraies. Le terme $K_0 \frac{\partial \vec{e}}{\partial t}$ est dû au retard des potentiels ; il est

parfois appelé courant de déplacement dans le vide, mais ne correspond à aucun courant réel [1]. K_0 est le pouvoir inducteur spécifique du vide, égal à $\frac{1}{V_v^2}$ (V_v vitesse dans le vide) ; pour certaines commodités d'écriture, je conserverai la notation K_0.

2° [§ 2]. **Hypothèse ionique (cas d'un seul système d'ions)** [2]. — a) *Postulats généraux ; mouvement des ions.* — Je résume ci-après la théorie classique des ions afin de fixer les notations. D'ailleurs cette théorie est assez imprécise, parce que constituée de divers postulats sur lesquels tous les auteurs ne sont pas d'accord. Il importe donc de préciser le point de départ du présent mémoire.

Posons que, dans le milieu étudié, existent des particules de charge ε (positive ou négative) et de masse m que nous appellerons ions et dont nous ne nous inquiétons pas de connaître la constitution. En dehors de toute action extérieure, ces ions prennent, sous l'action des diverses forces intérieures (forces électriques dues aux autres ions, forces élastiques, etc...), des positions d'équilibre dites positions naturelles.

Posons que, à l'état naturel, le milieu est électriquement neutre (charge vraie nulle) ; peu importe pour l'instant de quelle façon nos ions sont neutralisés (voir le 3°).

Imposons un champ électromagnétique ; les ions vont se mettre en mouvement et chacun d'eux sera soumis aux forces suivantes :

une force électrique de composantes $\varepsilon . E_x$, ... ;

une force magnétique de composantes :

$$X_m = \varepsilon\left[M_z \frac{dy}{dt} - M_y \frac{dz}{dt}\right], \dots ;$$

une force de rappel (peu importe son origine) que *nous posons* proportionnelle à l'élongation, donc de composantes $-gx, \dots$; g est une constante positive ;

une force de « frottement », dirigée en sens contraire de la vitesse, que *nous posons* proportionnelle à la vitesse ; ses composantes sont donc : $-f\frac{dx}{dt}, \dots$; f est une constante positive. Il ne faut attribuer aucun sens précis au mot frottement ; ce terme est utilisé par simple analogie, la force considérée s'annulant avec la vitesse.

(1) Voir sur cette question le remarquable petit livre de M. Jouguet. *Le champ électromagnétique.* Collection Armand Colin, 1935.

(2) Nous restons volontairement en dehors des théories cinétiques et quantiques.

Les équations du mouvement de l'ion s'écrivent (Dynamique classique) :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = \varepsilon E_x - gx - f\frac{dx}{dt} + \varepsilon\left[M_z\frac{dy}{dt} - M_y\frac{dz}{dt}\right].$$

. . . . .

b) *Expression du courant.* — Pendant leur déplacement, les ions constituent un courant d'électricité, dont l'intensité en chaque point a pour composantes :

$$N\varepsilon\frac{dx}{dt}, \ldots$$

c) *Susceptibilité diélectrique.* — Il est facile de montrer que, avec nos hypothèses, la susceptibilité k_0 a pour expression :

$$k_0 = \frac{N\varepsilon^2}{g}$$

lorsque le milieu est supposé plongé dans un champ électrique constant.

3° [§ 3]. **Généralisation au cas de plusieurs systèmes d'ions.** — **a)** *Cas général.* — Nous posons que, dans le milieu étudié, existent n systèmes d'ions *pratiquement indépendants ;* l'un quelconque des n systèmes est caractérisé par les paramètres :

$$\varepsilon_i \quad N_i \quad m_i \quad g_i \quad f_i.$$

Pour chacun de ces systèmes pris à part, les diverses hypothèses du 2° s'appliquent.

Le courant et la susceptibilité ont respectivement pour expressions :

$$\sum N_i\varepsilon_i\frac{dx_i}{dt}, \ldots; \qquad \sum\frac{N_i\varepsilon_i^2}{g_i}.$$

Remarquons que le milieu est toujours supposé macroscopiquement homogène ; dans un petit volume (de l'ordre par exemple du millimètre cube) pris autour d'un point quelconque, N_i est très grand pour *chaque* système.

Cette hypothèse de n systèmes est suggérée par les phénomènes de dispersion.

Il est intéressant de noter qu'elle explique aisément pourquoi nous pouvons supposer que le milieu est à l'état neutre (ε_i pouvant avoir l'un ou l'autre signe suivant le système).

b) *Cas particulier des milieux conducteurs.* — Outre le ou les systèmes à g_i différents de zéro, le milieu contient des électrons « libres » (système à $g_i = 0$).

En régime permanent continu, on admet que la vitesse de ces

électrons est proportionnelle au champ électrique auquel ils sont soumis (loi d'Ohm) ; cette approximation reste valable pour les régimes alternatifs, à condition que la fréquence ne dépasse pas 10^{13} (λ supérieur à quelques centièmes de millimètre) [1] ; elle revient alors à négliger l'inertie des électrons.

Cette remarque nous conduit à tenir compte de l'inertie, si nous voulons appliquer les relations obtenues à la lumière visible et au proche infra-rouge.

J'insiste sur ce fait, car de nombreux auteurs établissent la théorie de la réflexion métallique en utilisant la relation :

$$\overrightarrow{\text{rot}\, m} = K_0 \frac{\partial \vec{e}}{\partial t} + 4\pi c \vec{e}$$

(c = conductibilité ohmique), et l'appliquent ensuite aux radiations lumineuses.

Comme la théorie générale est aussi simple que celle utilisant la loi d'Ohm, nous tiendrons toujours compte de l'inertie.

B. — Formules générales relatives aux ondes planes sinusoïdales

1° [§ 4]. **Forme générale des composantes.** — *a*) Nous prendrons comme forme générale, en choisissant comme exemple la composante e_x :

$$e_x = \mathcal{E}_x e^{j[\omega t - \Phi] - \Phi_1}$$

avec :

$$\Phi = \alpha' x + \beta' y + \gamma' z \qquad \Phi_1 = \alpha'_1 x + \beta'_1 y + \gamma'_1 z \qquad j = \sqrt{-1}.$$

Cette forme classique a déjà été utilisée, avec les mêmes notations, dans le mémoire sur la réflexion vitreuse. Je rappelle que les α', ..., α'_1, ... sont reliés respectivement aux cosinus directeurs de la direction de propagation des phases (α, ,..) et aux coefficients d'extinction (α_1, ...) par les relations :

$$\alpha' = \frac{2\pi}{\lambda} \alpha \qquad \alpha'_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_1$$

λ étant la longueur d'onde. Nous avons :

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \qquad \alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 = \Gamma_1^2,$$

le paramètre Γ_1 étant défini par la relation ci-dessus.

L'amplitude $\mathcal{E}_x$ est en général complexe ; elle contient la diffé-

(1) Voir M. Jouguet, déjà cité, p. 135.

rence de phase qui existe entre les composantes. Si la partie variable par rapport au temps s'écrit $\omega t - \varphi$ et si E_x est l'amplitude réelle correspondante, nous avons :

$$\mathcal{E}_x = E_x . e^{-j\varphi}.$$

La phase est la même pour tous les points du plan $\Phi = C^{te}$; Φ est le *plan d'onde* normalement auquel s'effectue la propagation des phases.

L'amplitude est la même pour tous les points du plan $\Phi_1 = C^{te}$; Φ_1 est le *plan d'extinction.*

b) *Notions précises d'extinction, d'absorption et d'évanescence.* — La plupart des auteurs emploient indifféremment ces trois termes. J'utiliserai le mot extinction comme terme général. L'absorption sera l'extinction dans la direction de propagation des phases, c'est-à-dire correspondra à une véritable dissipation d'énergie. L'évanescence sera l'extinction dans la direction normale à la précédente ; elle correspondra à une distribution des amplitudes inhérente à la constitution de l'onde et non liée à une perte d'énergie (voir par exemple milieux transparents).

2° [§ 5]. **Equations pour le mouvement des ions.** — Nous ne nous occupons que du régime permanent ; les composantes du mouvement sont donc sinusoïdales. Laissant de côté la partie variable et passant en écriture complexe, nous pouvons écrire :

$$x = \mathcal{A} \qquad y = \mathcal{B} \qquad z = \mathcal{C}$$

$\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ et $\mathcal{C}$ étant des amplitudes complexes ; d'où, toujours au coefficient $e^{j\omega t}$ près :

$$\frac{dx}{dt} = j\omega\mathcal{A} \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2\mathcal{A}$$

et des relations analogues pour les autres composantes. Portant dans la première équation du mouvement (§ 2*a*), nous obtenons :

$$-m\omega^2\mathcal{A} = \varepsilon\mathcal{E}_x - jf\omega\mathcal{A} - g\mathcal{A} + \varepsilon[j\omega\mathcal{B}\mathcal{M}_z - j\omega\mathcal{C}\mathcal{M}_y]$$

et deux équations analogues.

Nous aurons naturellement autant de groupes de 3 équations qu'il y a de systèmes d'ions. Le lecteur ne confondra pas la lettre B ci-dessus avec celle qui représente le vecteur induction au § 1.

3° [§ 6]. **Système linéaire général.** — Pour les ondes du type étudié au 1°, le système aux dérivées partielles et les équations du mouvement des ions peuvent être remplacés par le système linéaire suivant,

obtenu par la même méthode que dans le mémoire sur la réflexion vitreuse :

(1) $$-(j\beta+\beta_1)\mathcal{M}_z+(j\gamma+\gamma_1)\mathcal{M}_y=jVK_0\mathcal{E}_x+4\pi jV.\Sigma N_i\varepsilon_i\mathcal{A}_i$$

. . . . . .

(4) $$-(j\beta+\beta_1)\mathcal{E}_z+(j\gamma+\gamma_1)\mathcal{E}_y=-j\mu V\mathcal{M}_x$$ [1]

. . . . .

(9) $$-m_i\omega^2\mathcal{A}_i=\varepsilon_i\mathcal{E}_x-jf_i\omega\mathcal{A}_i-g_i\mathcal{A}_i+\varepsilon_i[j\omega\mathcal{B}_i\mathcal{M}_z-j\omega\mathcal{C}_i\mathcal{M}_y]$$

. . . . .

L'indice i prend successivement les valeurs 1, 2, ..., n s'il y a n systèmes d'ions.

4° [§ 7]. **Hypothèses fondamentales** [2] **du présent mémoire; système linéaire correspondant.** — *a*) Nous supposerons :

— *que les crochets des relations de mouvement peuvent être négligés ;*

— *que l'action du champ magnétique se réduit à l'introduction dans les formules du paramètre constant* μ (perméabilité magnétique) ; c'est ce qu'indiquent les relations 4 à 6 du paragraphe précédent. Dans ces conditions :

$$\mathcal{A}=\frac{\varepsilon\mathcal{E}_x}{g-m\omega^2+jf\omega}\,.$$

S'il y a plusieurs systèmes d'ions, nous aurons $\mathcal{A}_1$, $\mathcal{A}_2$, ... $\mathcal{A}_i$, ... Portons ces valeurs dans la relation (1) ; le deuxième membre peut s'écrire $jVK_0(p-jq)\mathcal{E}_x$, à condition de poser :

$$r_i=\frac{4\pi N_i\varepsilon_i^2}{K_0}\,\frac{m_i\omega^2-g_i}{(m_i\omega^2-g_i)^2+f_i^2\omega^2}\qquad s_i=\frac{4\pi N_i\varepsilon_i^2}{K_0}\,\frac{f_i\omega}{(m_i\omega^2-g_i)^2+f_i^2\omega^2}$$

$$p=1-\Sigma r_i\qquad q=\Sigma s_i$$

Nous désignerons p et q sous le nom de *paramètres secondaires*, N_i, ε_i, m_i, f_i et g_i étant les *paramètres primaires*.

Avec ces notations, le système linéaire s'écrit :

(1) $$-(j\beta+\beta_1)\mathcal{M}_z+(j\gamma+\gamma_1)\mathcal{M}_y=jVK_0(p-jq)\mathcal{E}_x$$
(2) $$-(j\gamma+\gamma_1)\mathcal{M}_x+(j\alpha+\alpha_1)\mathcal{M}_z=jVK_0(p-jq)\mathcal{E}_y$$
(3) $$-(j\alpha+\alpha_1)\mathcal{M}_y+(j\beta+\beta_1)\mathcal{M}_x=jVK_0(p-jq)\mathcal{E}_z$$

[1] En dérivant ainsi le deuxième membre des relations (4) à (6), j'anticipe sur les hypothèses du § 7.

[2] Ce sont là évidemment des hypothèses de première approximation, destinées à simplifier les calculs, et que seul le succès peut légitimer.

$$\begin{array}{ll}(4) & -(j\beta+\beta_1)\mathcal{E}_z+(j\gamma+\gamma_1)\mathcal{E}_y=-j\mu V\mathcal{M}_x \\ (5) & -(j\gamma+\gamma_1)\mathcal{E}_x+(j\alpha+\alpha_1)\mathcal{E}_z=-j\mu V\mathcal{M}_y \\ (6) & -(j\alpha+\alpha_1)\mathcal{E}_y+(j\beta+\beta_1)\mathcal{E}_x=-j\mu V\mathcal{M}_z \\ (7) & (j\alpha+\alpha_1)\mathcal{E}_x+(j\beta+\beta_1)\mathcal{E}_y+(j\gamma+\gamma_1)\mathcal{E}_z=0 \\ (8) & (j\alpha+\alpha_1)\mathcal{M}_x+(j\beta+\beta_1)\mathcal{M}_y+(j\gamma+\gamma_1)\mathcal{M}_z=0\end{array}$$

b) *Cas particuliers physiquement intéressants; notations correspondantes. — Diélectriques parfaits.* — Nous supposons pour simplifier un seul système d'ions, la généralisation étant immédiate. Par hypothèse l'inertie est négligeable et le frottement nul, soit :

$$m=f=0.$$

D'où :

$$q=s=0 \qquad p=1-r=1+\frac{4\pi}{K_0}\frac{N\varepsilon^2}{g}.$$

Le facteur qui intervient au second membre des relations (1), (2) et (3) s'écrit :

$$K_0(p-jq)=K_0+4\pi\frac{N\varepsilon^2}{g}=K_0+4\pi k_0=K$$

K étant le pouvoir inducteur spécifique du milieu.

Nous avons obtenu le même résultat, au § 2*c*, en faisant $\omega=0$.

En conséquence pour réduire les formules générales du mémoire au présent cas particulier, il faudra remplacer q par 0 et p par $\frac{K}{K_0}$.

Conducteurs parfaits. — Il y a deux systèmes d'ions, l'un répondant aux hypothèses des diélectriques parfaits, l'autre (ions de conduction) tel que $m=g=0$. D'où, pour ce deuxième système :

$$r=0 \qquad p=1 \qquad q=\frac{4\pi N\varepsilon^2}{K_0}\cdot\frac{1}{f\omega}.$$

Le courant de conduction a pour expression :

$$N\varepsilon\frac{dx}{dt}=N\varepsilon.\frac{\varepsilon}{f\omega}\omega.e_x=ce_x$$

en posant :

$$c=\frac{N\varepsilon^2}{f}\text{(conductibilité)}.$$

Tenant compte des autres systèmes d'ions, le facteur $K_0(p-jq)$ s'écrit :

$$K-j\frac{4\pi c}{\omega}$$

forme bien connue. Le passage des formules générales au cas particulier se fera en remplaçant p par $\frac{K}{K_0}$ et q par $\frac{4\pi c}{K_0\omega}$. Cela suppose, rappelons-le, que les ions autres que ceux de conduction ou bien restent immobiles ou bien ont une inertie négligeable.

C. — Etude des ondes principales

1° [§ 8]. **Formules communes aux deux ondes principales.** — a) *Généralités.* — Puisque le milieu est isotrope, nous pouvons choisir arbitrairement la position de deux des axes de coordonnées. En vue de l'application des formules à la théorie de la réflexion, nous choisirons comme axe Oz la direction d'extinction et comme axe Oy l'intersection des plans d'onde et d'extinction ; la direction de propagation est alors contenue dans le plan xOz. Nous posons par conséquent :

$$\beta = 0 \qquad \alpha \neq 0 \qquad \gamma \neq 0$$
$$\alpha_1 = \beta_1 = 0 \qquad \gamma_1 \neq 0$$

avec :

$$\alpha^2 + \gamma^2 = 1.$$

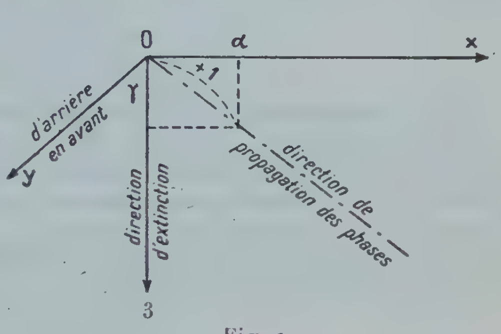


Fig. 1.

Remarquons qu'il s'agit là d'un simple choix de coordonnées, non d'une restriction dans la généralité du phénomène. Nous serons d'ailleurs amenés, pour l'étude du prisme absorbant, à utiliser des axes quelconques ; ce sera une simple modification des formules ne changeant en rien la constitution de l'onde.

Un cas particulier intéressant est celui où les plans d'onde et d'extinction coïncident ($\alpha = 0$; plans d'extinction et d'absorption identiques).

b) *Système linéaire.* — Le système linéaire du § 7 se réduit ici à :

$$(1) \qquad (j\gamma + \gamma_1)\mathcal{M}_y = jVK_0(p - jq)\mathcal{E}_x$$
$$(2) \qquad -(j\gamma + \gamma_1)\mathcal{M}_x + j\alpha\mathcal{M}_z = jVK_0(p - jq)\mathcal{E}_y$$
$$(3) \qquad -j\alpha\mathcal{M}_y = jVK_0(p - jq)\mathcal{E}_z$$
$$(4) \qquad (j\gamma + \gamma_1)\mathcal{E}_y = -jV\mu\mathcal{M}_x$$
$$(5) \qquad -(j\gamma + \gamma_1)\mathcal{E}_x + j\alpha\mathcal{E}_z = -j\mu V\mathcal{M}_y$$
$$(6) \qquad -j\alpha\mathcal{E}_y = -jV\mu\mathcal{M}_z$$
$$(7) \qquad j\alpha\mathcal{E}_x + (j\gamma + \gamma_1)\mathcal{E}_z = 0$$
$$(8) \qquad j\alpha\mathcal{M}_x + (j\gamma + \gamma_1)\mathcal{M}_z = 0.$$

c) *Vitesse et direction de propagation ; coefficient d'extinction.* — Remplaçons dans (3) $\mathcal{E}_z$ par son expression tirée de (5) :

$$-j\alpha^2\mathcal{M}_y + j\mu V^2K_0(p - jq)\mathcal{M}_y = VK_0(p - jq)(j\gamma + \gamma_1)\mathcal{E}_x.$$

Faisons le rapport membre à membre avec (1) :

$$\alpha^2 + \gamma^2 - \gamma_1^2 - \mu V^2 K_0 p + j\mu V^2 K_0 q - 2j\gamma\gamma_1 = 0$$

d'où les deux relations réelles :

$$1 - \gamma_1^2 = \mu V^2 K_0 p \qquad 2\gamma\gamma_1 = \mu V^2 K_0 q.$$

La première relation donne :

$$\boxed{V = \sqrt{\frac{1 - \gamma_1^2}{K_0 \mu p}}}$$

Il est essentiel de remarquer que rien n'empêche p *de prendre des valeurs négatives.* — Corrélativement, pour que l'expression de la vitesse conserve son sens, le coefficient γ_1 prend des valeurs supérieures à l'unité. C'est là une généralisation du cas des ondes évanescentes, où γ_1 est toujours inférieur à 1.

Supposons donnée la fréquence ; la deuxième relation s'écrit, après remplacement de V par sa valeur :

$$\gamma_1^2 + 2\frac{p}{q}\gamma\gamma_1 - 1 = 0.$$

Nous pouvons donc choisir arbitrairement l'un des deux paramètres : direction de propagation, coefficient d'extinction. Si la direction de propagation est donnée :

$$\gamma_1 = -\frac{p\gamma}{q} + \sqrt{\frac{p^2\gamma^2}{q^2} + 1}.$$

En faisant $\gamma = 1$ ($\alpha = 0$), nous avons le cas particulier où les directions d'extinction et de propagation coïncident. Si ces deux directions sont orthogonales, q restant différent de zéro, nous avons :

$$\gamma = 0 \qquad \gamma_1 = 1 \qquad V = 0.$$

Si q et γ sont simultanément nuls, γ_1 est indéterminé ; nous retrouvons le cas des ondes évanescentes étudiées dans le mémoire sur la réflexion vitreuse.

Pour un milieu, une fréquence et une direction d'absorption donnés, la vitesse dépend de γ, c'est-à-dire de la direction de propagation. Cela peut paraître étonnant à première vue, puisque le milieu est isotrope. En réalité, ce n'est pas la direction de propagation de façon absolue qui intervient, mais l'angle de cette direction avec la direction d'extinction ; cette dernière est évidemment quelconque (nous l'avons choisie suivant Oz par convention). En définitive, ce qui intervient c'est la constitution de l'onde.

2° [§ 9]. **Ondes principales ; expression des composantes.** — a) *Onde principale 2 ; le vecteur magnétique est polarisé rectilignement, le vecteur électrique elliptiquement.* — Prenons $\mathcal{E}_x$ réel ($\mathcal{E}_x = E_a$) [1]. Il vient :

$$\mathcal{E}_z = -\frac{j\alpha E_a}{j\gamma + \gamma_1} \qquad \text{tirée de (7)}$$

$$\mathfrak{M}_y = \frac{jVK_0(p - jq)}{j\gamma + \gamma_1} E_a \qquad \text{tirée de (1)}$$

Les deux autres composantes $\mathfrak{M}_x$ et $\mathfrak{M}_z$ s'expriment en fonction de $\mathcal{E}_y$; nous pouvons donc poser, comme hypothèse donnant l'onde la plus simple :

$$\mathcal{E}_y = \mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_z = 0.$$

Les relations restantes se réduisent à des identités ou aux relations étudiées dans le 1°.

Exprimons les composantes en termes réels en prenant :

$$\boxed{e_x = E_a e^{-\gamma'_1 z} \cos[\omega t - (\alpha' x + \gamma' z)]}$$

La relation relative à $\mathcal{E}_z$ donne :

$$\mathcal{E}_z = E_z(\cos\varphi - j\sin\varphi) = -\frac{j\alpha E_a}{j\gamma + \gamma_1} = -\frac{\alpha E_a}{\gamma^2 + \gamma_1^2}(\gamma + j\gamma_1)$$

$$E_z \cos\varphi = -\frac{\alpha\gamma}{\gamma^2 + \gamma_1^2} E_a \qquad E_z \sin\varphi = \frac{\alpha\gamma_1}{\gamma^2 + \gamma_1^2} E_a$$

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{\gamma_1}{\gamma} \qquad E_z = \frac{\alpha E_a}{\sqrt{\gamma^2 + \gamma_1^2}}$$

en convenant de prendre E_z positif.

En définitive :

$$\boxed{e_z = +\frac{\alpha E_a}{\sqrt{\gamma^2 + \gamma_1^2}} e^{-\gamma'_1 z} \cos[\omega t - (\alpha' x + \gamma' z) - \varphi_0]}$$

La relation relative à $\mathfrak{M}_y$ donne :

$$\mathfrak{M}_y = M_y(\cos\varphi' - j\sin\varphi') = \frac{K_0 V E_a}{\gamma^2 + \gamma_1^2}[(q\gamma_1 + p\gamma) + j(p\gamma_1 - q\gamma)]$$

[1] Je me suis aperçu trop tard des inconvénients qui résultent du choix de e_x comme origine des phases. Je conseille au lecteur que la question intéresse d'écrire les composantes à partir de $\mathfrak{M}_y = M_a$, c'est-à-dire à partir du vecteur transversal rectiligne. Ce sont ces composantes que nous utiliserons au chapitre III. Elles se déduisent d'ailleurs sans difficulté des composantes effectivement écrites.

$$M_y \cos \varphi' = \frac{K_0 V E_a}{\gamma^2 + \gamma_1^2} (q\gamma_1 + p\gamma)$$

$$M_y \sin \varphi' = \frac{K_0 V E_a}{\gamma^2 + \gamma_1^2} (q\gamma - p\gamma_1)$$

$$\operatorname{tg} \varphi' = \frac{q\gamma - p\gamma_1}{q\gamma_1 + p\gamma} \qquad M_y = \frac{K_0 V E_a}{\sqrt{\gamma^2 + \gamma_1^2}} \sqrt{p^2 + q^2}$$

$$\boxed{m_y = K_0 V E_a \sqrt{\frac{p^2 + q^2}{\gamma^2 + \gamma_1^2}}\, e^{-\gamma_1' z} \cos [\omega t - (\alpha' x + \gamma' z) - \varphi_0']}$$

Déterminons le rapport des amplitudes des vecteurs magnétique et électrique. Nous avons :

$$E^2 = E_a^2 \left[1 + \frac{\alpha^2}{\gamma^2 + \gamma_1^2} \right] = E_a^2 \frac{1 + \gamma_1^2}{\gamma^2 + \gamma_1^2}$$

$$M^2 = K_0^2 V^2 E_a^2 \frac{p^2 + q^2}{\gamma^2 + \gamma_1^2} = \frac{K_0}{\mu} \frac{1 - \gamma_1^2}{\gamma^2 + \gamma_1^3} \frac{p^2 + q^2}{p} E_a^2$$

et par suite :

$$\boxed{\frac{M}{E} = \sqrt{\frac{K_0}{\mu} \frac{1 - \gamma_1^2}{1 + \gamma_1^2} \left(p + \frac{q^2}{p} \right)}}$$

b) *Onde principale 1 : le vecteur électrique est polarisé rectilignement, le vecteur magnétique elliptiquement.* — Les composantes ont comme expression [1] :

$$\boxed{\begin{aligned} m_x &= M_a e^{-\gamma_1' z} \cos [\omega t - (\alpha' x + \gamma' z)] \\ m_z &= + \frac{\alpha M_a}{\sqrt{\gamma^2 + \gamma_1^2}} e^{-\gamma_1' z} \cos [\omega t - (\alpha' x + \gamma' z) - \varphi_0] \\ e_y &= + \frac{\mu V M_a}{\sqrt{\gamma^2 + \gamma_1^2}} e^{-\gamma_1' z} \cos [\omega t - (\alpha' x + \gamma' z) - \varphi_0] \end{aligned}}$$

avec :

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{\gamma_1}{\gamma} .$$

[1] Il conviendrait ici de prendre comme origine des phases le vecteur e_y.

Le rapport des amplitudes des deux vecteurs est :

$$\boxed{\frac{M}{E} = \sqrt{\frac{K_0 p}{\mu} \, \frac{1 + \gamma_1^2}{1 + \gamma_1^2}}}$$

Ecrivons que le rapport M : E est le même pour les deux ondes principales. Nous obtenons pour γ_1 l'expression du § 8*c* avec $\gamma = 1$; les plans d'onde et d'extinction coïncident.

Notons au passage que, dans ce cas, nous avons :

$$\left(\frac{1 + \gamma_1^2}{1 - \gamma_1^2}\right)^2 = \frac{p^2 + q^2}{p^2}$$

et par suite pour le rapport des amplitudes (les deux ondes sont maintenant indiscernables) :

$$\frac{M^2}{E^2} = \frac{K_0}{\mu} \sqrt{p^2 + q^2}.$$

D. — Relations de passage

[§ **10**]. — Une onde incidente du type étudié ci-dessus tombe sur l'intersurface de deux milieux absorbants quelconques. Nous supposerons d'abord (quitte à généraliser au chapitre V) que le plan d'extinction de l'onde incidente est parallèle à l'intersurface ; il en est alors évidemment de même du plan d'extinction de l'onde réfractée.

La détermination des paramètres des ondes réfléchie et réfractée peut se diviser en deux problèmes : détermination de l'angle de réfraction et du coefficient d'extinction de l'onde réfractée, détermination des amplitudes et des changements de phase.

Nous verrons — chapitre II — que le premier problème peut se traiter par un raisonnement géométrique ne faisant pas intervenir les relations de passage.

Le deuxième problème — chapitre III — utilisera seulement les relations de passage tangentielles. Ces relations expriment la continuité des composantes tangentielles des vecteurs magnétiques et électriques :

$$\overrightarrow{e_1 t} = \overrightarrow{e_2 t} \qquad \overrightarrow{m_1 t} = \overrightarrow{m_2 t}.$$

Les relations de passage relatives aux composantes normales n'interviennent pas.

CHAPITRE II

Angle de réfraction et coefficient d'extinction de l'onde réfractée.

A. — Relations générales

[§ 11]. — On démontre aisément par voie géométrique que le rapport des vitesses de propagation dans les deux milieux est :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin i}{\sin r} .$$

Le raisonnement suppose seulememt les ondes planes.

Remplaçons V_1 et V_2 par leurs expressions, d'après le § 8c :

$$\text{(1)} \qquad \boxed{\frac{\sin i}{\sin r} = \sqrt{p\mu}\sqrt{\frac{1-\gamma_1^2}{1-\gamma_{12}^2}} = n_0\sqrt{\frac{1-\gamma_1^2}{1-\gamma_{12}^2}}}$$

en posant :

$$p = \frac{p_2}{p_1} \qquad \mu = \frac{\mu_2}{\mu_1} \qquad n_0 = \sqrt{p\mu}.$$

γ_{12} = coefficient d'extinction de l'onde réfractée.
γ_{12} = coefficient d'extinction de l'onde incidente.
D'après le § 8c, γ_1 et γ_{12} doivent satisfaire à :

$$\text{(2)} \qquad 2p_1\gamma_1\sqrt{1-\sin^2 i} = q_1(1-\gamma_1^2)$$

$$\text{(3)} \qquad 2p_2\gamma_{12}\sqrt{1-\sin^2 r} = q_2(1-\gamma_{12}^2)$$

Les relations (1), (2), (3) permettent la détermination des quantités r, γ_1 et γ_{12} en fonction de i et des paramètres de l'intersurface. *Elles supposent que les plans d'extinction sont parallèles à l'intersurface.*

B. — Incidences de non-déviation

1° [§ 12]. — *Formule générale.* — *a*) Nous supposons toujours parallèles les plans d'extinction et d'intersurface. Écartant la pre-

mière solution, évidente, $i = 0$, faisons $i = r$ dans les relations du § 11 :

$$(1) \qquad 1 = \sqrt{p\mu}\sqrt{\frac{1-\gamma_1^2}{1-\gamma_{12}^2}}$$

$$(2) \qquad 2p_1\gamma_1\sqrt{1-\sin^2 i_n} = q_1(1-\gamma_1^2)$$

$$(3) \qquad 2p_2\gamma_{12}\sqrt{1-\sin^2 i_n} = q_2(1-\gamma_{12}^2).$$

De là nous tirons :

$$\frac{1-\gamma_1^2}{1-\gamma_{12}^2} = \frac{1}{p\mu} = \frac{q}{p}\,\frac{\gamma_1}{\gamma_{12}}.$$

La dernière relation nous donne γ_{12} en fonction de γ_1 ; nous obtenons ensuite, à l'aide de l'avant-dernière relation, γ_1 en fonction des paramètres. Portant dans la relation (2) :

$$\boxed{\cos i^n = \frac{q_1}{2p_1}\,\frac{\mu^2q^2-1}{\sqrt{\mu(\mu q^2-p)(1-p\mu)}}}$$

Utilisant les paramètres p_2 et q_2, nous obtiendrions de même :

$$\cos i_n = \frac{q_2}{2p_2}\,\frac{p(\mu^2q^2-1)}{q\sqrt{\mu(\mu q^2-p)(1-p\mu)}}.$$

b) *Conditions d'existence.* — Il faut d'abord que la quantité sous le radical soit positive, d'où les deux groupes de conditions :

$$\mu q^2 - p > 0 \qquad \text{et} \qquad 1 - p\mu > 0$$

ou :

$$\mu q^2 - p < 0 \qquad \text{et} \qquad 1 - p\mu < 0$$

Il faut ensuite que la valeur absolue de $\cos i_n$ soit inférieure à 1.

Nous ne discuterons les formules précédentes que dans les cas particuliers physiquement intéressants.

2° [§ 13]. Cas particulier où le premier milieu est diélectrique parfait, le deuxième milieu diélectrique absorbant. — Nous posons $q_1 = \gamma_1 = 0$, $i \neq 0$; partant de la relation (1) du § 11, nous avons :

$$\boxed{\gamma_{12} = \sqrt{1-p\mu} = \sqrt{1-n_0^2}}$$

relation intéressante en elle-même.

La relation 3 du § 11 donne alors :

$$\cos i_n = \sqrt{\frac{B}{1 - p\mu}} \qquad \text{avec :} \qquad B = p^2\mu^2 \frac{q_2^2}{4p_2^2}$$

formules où il faut remplacer p_1 par $\frac{K_1}{K_0}$.

C. — Loi de la réfraction

Je me bornerai à l'étude de deux cas particuliers ; les formules générales s'obtiennent sans difficultés par la même méthode.

1° [§ 14]. **Cas où le premier milieu est diélectrique parfait, le deuxième diélectrique absorbant.** — a) *Formule.* — L'onde incidente est supposée du type ordinaire ; la relation (2) du § 11 donne :

$$1 - \gamma_{12}^2 = p\mu \frac{\sin^2 r}{\sin^2 i} \qquad \gamma_{12}^2 = \frac{\sin^2 i - p\mu \sin^2 r}{\sin^2 i}.$$

Portons ces valeurs dans la relation (3) du § 11 :

$$(1 - \sin^2 r) \frac{\sin^2 i - p\mu \sin^2 r}{\sin^2 i} = \frac{q_2^2}{4p_2^2} p^2\mu^2 \frac{\sin^4 r}{\sin^4 i} = B \frac{\sin^4 r}{\sin^4 i}$$

d'où l'équation bicarrée :

$$(p\mu \sin^2 i - B) \sin^4 r - \sin^2 i (\sin^2 i + p\mu) \sin^2 r + \sin^4 i = 0.$$

Nous obtiendrons une expression de calcul assez simple en prenant $1/\sin^2 r$ comme inconnue :

$$\frac{1}{\sin^4 r} - \left(\frac{p\mu}{\sin^2 i} + 1\right) \frac{1}{\sin^2 r} + \frac{p\mu}{\sin^2 i} - \frac{B}{\sin^4 i} = 0.$$

D'où :

$$\frac{1}{\sin^2 r} = \frac{1}{2}\left(\frac{p\mu}{\sin^2 i} + 1\right) + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{p\mu}{\sin^2 i} + 1\right)^2 - \left(\frac{p\mu}{\sin^2 i} - \frac{B}{\sin^4 i}\right)}$$
$$= \frac{1}{2}\left(\frac{p\mu}{\sin^2 i} - 1\right) + 1 + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{p\mu}{\sin^2 i} - 1\right)^2 + \frac{B}{\sin^4 i}}$$

et en définitive :

$$\frac{1}{\sin^2 r} = Q + 1 + \sqrt{Q^2 + \frac{B}{\sin^4 i}}$$

avec :

$$Q = \frac{1}{2}\left(\frac{p\mu}{\sin^2 i} - 1\right)$$

b) *Angle limite.* — Pour $i = 0$, $r = 0$, ce qui est physiquement évident :

Pour $i = 90°$ $Q = \frac{p\mu - 1}{2}$.

$$\frac{1}{\sin^2 r} = \frac{p\mu - 1}{2} + 1 + \sqrt{\left(\frac{p\mu - 1}{2}\right)^2 + B.}$$

Cette expression est positive et supérieure à 1 quels que soient p et μ. L'angle de réfraction limite existe donc toujours.

Il est intéressant de remarquer que, contrairement à ce qui se passe dans la réflexion vitreuse, pour $K\mu < 1$, il n'y a ici qu'un seul régime pour tout le champ d'incidence, et donc pas de phénomène de réflexion totale. Cela est normal ; le deuxième milieu étant absorbant, l'onde réfractée, quelle que puisse être sa nature, doit nécessiter un apport d'énergie pour son entretien. Nous prévoyons au contraire la possibilité de phénomènes de réflexion totale dans le passage inverse ; la formule précédente donne l'angle d'incidence limite.

2° [§ 15]. **Cas où le premier milieu est diélectrique parfait, le deuxième milieu conducteur parfait.** — a) *Formule.* — Des calculs analogues à ceux du 1° nous conduisent à la même expression pour $1/\sin^2 r$, à condition de remplacer p par K, p_2 par $\frac{K_2}{K_0}$, q_2 par $\frac{4\pi C_2}{K_0\omega}$ (voir § 7*b*).

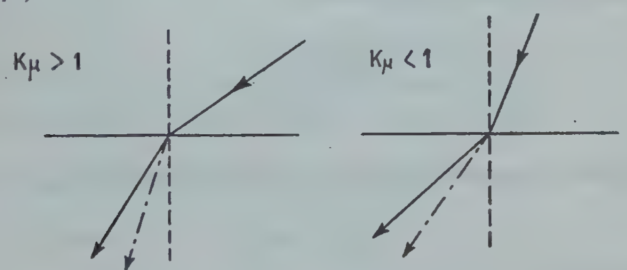


Fig. 2.

b) *Remarques.* — La loi de la réfraction, dans le cas actuel, est bien connue ; je me bornerai donc à quelques remarques.

Le sin r correspondant à une intersurface diélectrique parfait-conducteur parfait est, pour une incidence i donnée, inférieur au sin r qui correspondrait à un système de deux diélectriques parfaits, le deuxième diélectrique ayant les paramètres K_2 et μ_2 du conducteur. L'angle r est donc plus petit pour le système actuel. L'introduction

d'une conductibilité C_2 dans le deuxième milieu augmente (si $K\mu > 1$) ou diminue (si $K\mu < 1$) l'angle que font entre eux les rayons incident et réfracté.

Pour l'angle de réfraction limite, prendre la formule du 1° en remplaçant p par K.

Toutes choses restant égales par ailleurs, cet angle diminue quand C_2 augmente ; il est égal à $\frac{\pi}{2}$ pour $C_2 = 0$ (cas de deux diélectriques parfaits), à 0° pour C_2 infini.

Les remarques faites au 1° sur le phénomène de réflexion totale sont valables ici.

Pour $\sin i = \sqrt{K\mu}$, c'est-à-dire pour l'incidence qui serait la limite de la réflexion totale si C_2 était nul, nous avons :

$$Q = 0 \quad \frac{1}{\sin^2 r} = 1 + \frac{\sqrt{B}}{K\mu} = 1 + \frac{2\pi C_2}{K_2\omega} \, .$$

D. — Incidences d'équiextinction

1° [§ 16]. **Formule générale.** — *a*) Nous posons maintenant :

$$\gamma_1 = \gamma_{12} = \gamma.$$

Les relations du § 11 deviennent :

$$(1) \qquad \sin i = \sqrt{p\mu} \sin r$$

$$(2) \qquad 2p_1\gamma\sqrt{1 - \sin^2 i_e} = q_1(1 - \gamma^2)$$

$$(3) \qquad 2p_2\gamma\sqrt{1 - \sin^2 r_e} = q_2(1 - \gamma^2).$$

Eliminons les paramètres γ et r_e. Les relations (2) et (3) donnent :

$$\frac{1 - \sin^2 i_e}{1 - \sin^2 r_e} = \left(\frac{p}{q}\right)^2$$

d'où avec (1) :

$$\boxed{\sin^2 i_e = \mu \frac{p^2 - q^2}{p - \mu q^2}}$$

CHAPITRE III

Amplitude et phase des ondes réfléchie et réfractée.

A. — Formules générales

1° [§ 17]. **Formules pour l'onde principale 2.** — a) *Equations de passage.* — Nous prenons comme axes de référence les axes indiqués par la figure, et cela *pour les 3 ondes* (incidente, réfléchie et réfractée). Le plan xoy est le plan d'intersurface et donc oz est la normale à ce plan. Les ondes incidentes et réfléchies se trouvent du côté des z négatifs, par rapport au plan xoy.

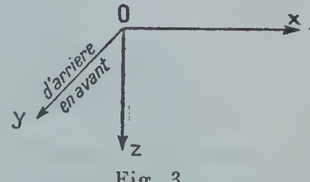


Fig. 3.

Sur la figure ox et oz sont dans le plan du tableau ; oy est normal au tableau et dirigé d'arrière en avant.

Avec ces conventions, nous avons, pour les vecteurs tangentiels qui seuls nous seront utiles :

onde incidente :

$$m_y = \mathrm{M}_a \cos \omega t \qquad e_x = \frac{\mathrm{M}_a}{\mathrm{K}_0 \mathrm{V}_1} \sqrt{\frac{\gamma^2 + \gamma_1^2}{p_1^2 + q_1^2}} \cos(\omega t - \varphi_0)$$

onde réfléchie :

$$m'_y = \mathrm{M}'_a \cos(\omega t - \delta) \qquad e'_x - = \frac{\mathrm{M}'_a}{\mathrm{K}_0 \mathrm{V}_1} \sqrt{\frac{\gamma^2 + \gamma_1^2}{p_1^2 + q_1^2}} \cos(\omega t - \varphi_0 - \delta)$$

onde réfractée :

$$m_{2y} = \mathrm{M}_{2a} \cos(\omega t - \delta_2) \qquad e_{2x} = \frac{\mathrm{M}_{2a}}{\mathrm{K}_0 \mathrm{V}_2} \sqrt{\frac{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2}{p_2^2 + q_2^2}} \cos(\omega t - \varphi_{20} - \delta_2).$$

Ces expressions sont écrites pour $x = z = 0$. Nous avons conservé les notations du chapitre premier, pour l'onde incidente, *sauf que nous avons simplifié φ'_0 en φ_0* (il n'y a pas d'ambiguïté, puisque la composante e_z n'intervient pas). Pour l'onde réfractée, nous avons utilisé, comme au chapitre II, l'indice 2 ; γ_2 et γ_{12}, qui correspondent à γ et γ_1, sont respectivement le cosinus directeur et le coefficient d'extinction relatifs à l'axe Oz.

Les deux relations de passage tangentielles s'écrivent :

$$(1) \qquad M_a \cos \omega t + M_a \cos(\omega t - \delta) = M_{2a} \cos(\omega t - \delta_2)$$

$$(2) \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{V_1}\sqrt{\frac{\gamma^2+\gamma_1^2}{p_1^2+q_1^2}}\,[M_a \cos(\omega t + \varphi_0) - M'_a \cos(\omega t - \varphi_0 - \delta)] \\ &\qquad = \frac{1}{V_2}\sqrt{\frac{\gamma_2^2+\gamma_{12}^2}{p_2^2+q_2^2}}\, M_{2a} \cos(\omega t - \varphi_{20} - \delta_2). \end{aligned} \right.$$

b) *Calcul des formules.* — Désignons par E l'amplitude du vecteur électrique, par M celle du vecteur magnétique.

Posons :

$$\frac{1+\gamma_1^2}{\gamma^2+\gamma_1^2} = l_1 \qquad \frac{1+\gamma_{12}^2}{\gamma_2^2+\gamma_{12}^2} = l_2 \qquad l = \frac{l_1}{l_2}$$

$$\frac{1}{k_2} = \sqrt{\frac{1}{\mu p}\,\frac{p_2^2+q_2^2}{p_1^2+q_1^2}\,\frac{1-\gamma_{12}^2}{\gamma_2^2+\gamma_{12}^2}\,\frac{\gamma^2+\gamma_1^2}{1-\gamma_1^2}}$$

$$p = \frac{p_2}{p_1} \qquad \mu = \frac{\mu_2}{\mu_1} \qquad a'_E = \frac{E'}{E} \qquad b'_E = \frac{E_2}{E} \qquad b'_M = \frac{M_2}{M}.$$

Calculons en passant en écriture complexe, après avoir posé :

$$\mathcal{K}_2 = k_2 e^{j(\varphi_0 - \varphi_{20})} \quad \mathcal{O}'_E = a'_E \cdot e^{-j\delta} \quad \mathcal{O}_{E2} = b'_E \cdot e^{-j\delta_2} \quad \mathcal{O}'_{2M} = b'_M \cdot e^{-j\delta_2}.$$

Les calculs, sans difficultés, donnent [1] :

$$\boxed{\mathcal{O}' = \frac{1-\mathcal{K}_2}{1+\mathcal{K}_2} \qquad \mathcal{O}'_{2M} = \frac{2}{1+\mathcal{K}_2} \qquad \mathcal{O}'_{2E} = \frac{2lk_2}{1+\mathcal{K}_2}}$$

Ces formules sont valables pour deux milieux absorbants quelconques.

2° [§ 18]. **Formules pour l'onde principale 1.** — La marche est naturellement la même que pour l'onde 2 ; je ne donne que les notations et les résultats.

Les ondes à utiliser sont respectivement :

onde incidente :

$$e_y = E_a \cos \omega t \qquad m_x = \frac{\sqrt{\gamma^2+\gamma_1^2}}{\mu_1 V_1} \cos(\omega t - \varphi_0)$$

[1] Du point de vue formel, nous obtenons, pour l'onde réfléchie, l'écriture signalée par Schelkunoff (*Bell Syst. Techn. Journ.*, vol. **17**, n° 1, 1938) ; mais le sens des lettres est différent.

onde réfléchie :

$$e'_y = E'_a \cos(\omega t - \delta) \qquad m'_x = -\frac{\sqrt{\gamma^2 + \gamma_1^2}}{\mu_1 V_1} \cos(\omega t - \varphi_0 - \delta)$$

onde réfractée :

$$e_{2y} = E_{2a} \cos(\omega t - \delta_2) \qquad m_{2x} = \frac{\sqrt{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2}}{\mu_2 V_2} \cos(\omega t - \varphi_{20} - \delta_2).$$

Nous posons ici :

$$\frac{1}{k_1} = \sqrt{\frac{\mu}{p} \frac{1 - \gamma_{12}^2}{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2} \frac{\gamma^2 + \gamma_1^2}{1 - \gamma_1^2}}$$

$$\mathcal{K}_1 = k_1 e^{j(\varphi_0 - \varphi_{20})}$$

et nous obtenons aisément :

$$\boxed{\mathcal{R} = \frac{1 - \mathcal{K}_1}{1 + \mathcal{K}_1} \qquad \mathcal{R}_{2E} = \frac{2}{1 + \mathcal{K}_1} \qquad \mathcal{R}_{2M} = \frac{2lk_1}{1 + \mathcal{K}_1}}$$

Remarquons que les rôles des vecteurs magnétique et électrique sont intervertis. On passe de k_2 à k_1 en faisant $q_1 = q_2 = 0$ et en remplaçant $K_0 p_1$ par $-\mu_1$, $K_0 p_2$ par $-\mu_2$ et p par μ (généralisation du cas de la réflexion vitreuse, où l'on remplace K par μ).

B. — Cas particulier où le premier milieu est diélectrique parfait, le deuxième milieu absorbant quelconque

1° [§ 19]. **Onde principale 1 réfléchie.** — Je donne les calculs pour cette onde, parce qu'ils sont simples et permettent de mieux apprécier la méthode suivie.

a) *Forme complexe introduisant de nouveaux paramètres.* — Introduisant la présente hypothèse simplificatrice, nous obtenons :

$$\mathcal{R} = \frac{1 - \mathcal{K}}{1 + \mathcal{K}} = \frac{1 + k(\cos\varphi_{20} - j\sin\varphi_{20})}{1 - k(\cos\varphi_{20} - j\sin\varphi_{20})}$$

en remarquant que :

$$\varphi_0 = \pm \pi.$$

Nous avons (§ 9) :

$$\cos\varphi_{20} = \frac{-\gamma_2}{\sqrt{\gamma_2^2 + \gamma_1^2}} \qquad \sin\varphi_{20} = \frac{-\gamma_{12}}{\sqrt{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2}}.$$

Nous sommes tout naturellement conduits à changer de variables et à poser :

$$\nu = \sqrt{p\mu}\,\frac{\gamma_2}{\sqrt{1-\gamma_{12}^2}} \qquad \chi = \sqrt{p\mu}\,\frac{\gamma_{12}}{\sqrt{1-\gamma_{12}^2}}$$

Notons dès maintenant les formules de passage inverses, car elles nous seront utiles plus loin :

$$\gamma_{12} = \frac{\chi}{\sqrt{p\mu+\chi^2}} \qquad \gamma_2 = \frac{\nu}{\sqrt{p\mu+\chi^2}}.$$

Moyennant cette transformation et après quelques calculs simples, l'expression de $\mathcal{Q}$ s'écrit :

$$\mathcal{Q} = \frac{\nu + j\chi + \mu\cos i}{\nu - j\chi + \mu\cos i}$$

b) *Calcul et signification des paramètres* ν *et* χ*; paramètres* ν_0 *et* χ_0. — Effectuons le changement de variables du a) dans les relations du § 11 ; elles se réduisent ici à deux (premier milieu diélectrique parfait) et s'écrivent, avec les nouvelles variables :

$$\nu\chi = p\mu\,\frac{q_2}{2p_2} \qquad \nu^2 - \chi^2 = p\mu - \sin^2 i.$$

Nous tirons de là les relations qui déterminent ν et χ séparément en fonction des données :

$$2\nu^2 = p\mu - \sin^2 i + \sqrt{(p\mu - \sin^2 i)^2 + p^2\mu^2\,\frac{q_2^2}{p_2^2}}$$

$$2\chi^2 = -(p\mu - \sin^2 i) + \sqrt{(p\mu - \sin^2 i)^2 + p^2\mu^2\,\frac{q_2^2}{p_2^2}}$$

Le calcul de ν et χ suppose, comme il est facile de le voir, que ces deux paramètres sont différents de zéro. Les expressions donnant séparément ν et χ ne sont donc pas valables pour $q_2 = 0$. Il importe d'examiner ce cas particulier, afin d'être à même d'interpréter correctement les formules pour la réflexion vitreuse.

Lorsque $q_2 = 0$, $\nu\chi = 0$; *l'une* des quantités ν ou χ au moins est nulle.

Si $\chi = 0$, $\nu^2 = K\mu - \sin^2 i$; c'est le cas de la réflexion vitreuse non totale ; par ailleurs $\nu_0^2 = K\mu$ et $\chi_0 = 0$.

Si $\nu = 0$, $\chi^2 = \sin^2 i - K\mu$; c'est le cas de la réflexion totale ; par ailleurs $\chi_0^2 = K\mu$ et $\nu_0 = 0$.

Lorsque $i = 0$, nous obtenons :

$$2\nu_0^2 = p\mu\left[1 + \sqrt{1 + \frac{q_2^2}{p_2^2}}\right]$$

$$2\chi_0^2 = p\mu\left[-1 + \sqrt{1 + \frac{q_2^2}{p_2^2}}\right]$$

Nous avons aussi :

$$\boxed{\nu_0^2 - \chi_0^2 = p\mu \qquad 2\nu_0\chi_0 = p\mu\frac{q_2}{p_2}}$$

Comme nous allons le voir ci-après, les paramètres ν_0 et χ_0 ainsi définis ont une interprétation simple. L'examen des formules montre qu'ils peuvent remplacer les paramètres p et q.

La plupart des auteurs qui ont étudié la réflexion métallique utilisent ces paramètres [1].

Lorsque $p\mu < 1$, nous obtenons une expression très simple de ν et χ pour l'incidence qui correspondrait à la réflexion totale s'il n'y avait pas d'absorption, soit $\sin^2 i = p\mu$:

$$\nu^2 = \chi^2 = \frac{1}{2}p\mu\frac{q_2}{p_2} = \nu_0\chi_0.$$

Nous reviendrons sur la question au chapitre VI ; remarquons toutefois dès à présent que si nous définissions l'incidence de « réflexion totale » (à supposer qu'il n'y ait pas absorption) par $\sin^2 i = \nu_0^2$, nous n'obtiendrions pas d'expression simple.

Pour voir le sens du paramètre ν, nous écrirons la partie variable d'une composante quelconque sous la forme :

$$\omega\left[t - \frac{\alpha_2 x + \gamma_2 z}{V_2}\right].$$

Nous déduirons aisément, en remplaçant V_2 par sa valeur (§ 8*c*) et désignant par V_1 la vitesse dans le premier milieu (diélectrique parfait) :

$$\frac{\gamma_2}{V_2} = \frac{\gamma_2\sqrt{p\mu}}{\sqrt{1 - \gamma_{12}^2}}\frac{1}{V_1} = \frac{\nu}{V_1}z.$$

(1) Les paramètres ν_0 et χ_0 ainsi définis sont relatifs à un ensemble de deux milieux 1 et 2. Si nous désignons par ν_{01}, ν_{02} et χ_{02} les paramètres des milieux 1 et 2 associés respectivement avec le vide comme premier milieu, nous avons :

$$\nu_0 = \frac{\nu_{02}}{\nu_{01}} \qquad \chi_0 = \frac{\chi_{02}}{\nu_{01}}.$$

Le paramètre ν est donc, pour chaque incidence, le rapport de la vitesse suivant Oz dans le second milieu à la vitesse totale dans le premier milieu. L'interprétation ne devient intéressante qu'à la limite $i = 0$, pour le paramètre ν_0.

Examinons maintenant le sens de χ. L'extinction est caractérisée par l'exponentielle $e^{-\gamma'_{12}z}$. Nous avons :

$$\gamma'_{12}z = \frac{2\pi}{\lambda}\gamma_{12}z$$

avec :

$$\lambda = \sqrt{\frac{1-\gamma_{12}^2}{K_0 p_2 \mu_2}}\, T.$$

Désignons par λ_1 la vitesse dans le premier milieu ; nous obtenons aisément :

$$\lambda = \sqrt{\frac{1-\gamma_{12}^2}{p\mu}}\, \lambda_1$$

d'où :

$$\frac{2\pi}{\lambda}\gamma_{12} = \frac{2\pi}{\lambda_1}\gamma_{12}\sqrt{\frac{p\mu}{1-\gamma_{12}^2}} = \frac{2\pi}{\lambda_1}\chi.$$

L'exponentielle d'extinction peut donc s'écrire :

$$e^{-\frac{2\pi}{\lambda_1}\chi z}$$

λ_1 est généralement la longueur d'onde dans le vide ou l'air sec. Cette expression précise le sens du paramètre χ ; nous l'utiliserons en particulier pour calculer l'énergie transmise à travers une lame absorbante.

La comparaison, pour l'incidence normale, des exponentielles d'extinction utilisant χ ou γ_{12} montre immédiatement que :

$$(\gamma_{12})_0 = \chi_0 \frac{\lambda}{\lambda_1} = \frac{\chi_0}{\nu_0}.$$

Ce résultat sera utilisé dans la théorie du prisme absorbant.

c) *Paramètres réels de la vibration réfléchie ; intensité et retard.* — Le calcul du module et de l'argument de $\mathcal{O}$ conduit aux deux formules :

$$a^2 = \frac{(\mu\cos i - \nu)^2 + \chi^2}{(\mu\cos i + \nu)^2 + \chi^2} \qquad \operatorname{tg}\delta = \frac{+2\mu\chi\cos i}{\nu^2 + \chi^2 - \mu^2\cos^2 i}$$

en désignant par a le module de $\mathcal{O}$.

Ces formules particulières permettent un calcul numérique relativement aisé.

Elles se réduisent, dans le cas particulier de la réflexion métallique et pour $\mu = 1$, aux formules connues. Nous reviendrons sur la question dans un appendice.

2° [§ 20]. **Onde principale 2 réfléchie.** — a) *Expression complexe.* — Un calcul analogue à celui du 1° donne :

$$\varpi' = + \frac{p\left(1 - j\frac{q_2}{p_2}\right)\cos i - \nu + j\chi}{p\left(1 - j\frac{q_2}{p_2}\right)\cos i + \nu - j\chi}.$$

Il est aisé de vérifier que, pour $i = 0$, les expressions de ϖ relatives aux deux ondes principales donnent des résultats identiques.

En utilisant les paramètres ν_0 et χ_0, nous obtenons pour ϖ' :

$$\boxed{\varpi' = \frac{(\nu_0^2 - \chi_0^2)\cos i - \mu\nu + j[\mu\chi - 2\nu_0\chi_0 \cos i]}{(\nu_0^2 - \chi_0^2)\cos i + \mu\nu - j[\mu\chi + 2\nu_0\chi_0 \cos i]}}$$

b) *Module et argument.* — Nous obtenons d'abord :

$$a'^2 = \frac{(p\cos i - \nu)^2 + (\chi - p\frac{q_2}{p_2}\cos i)^2}{(p\cos i + \nu)^2 + (\chi + p\frac{q_2}{p_2}\cos i)^2}$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{2p\cos i\left(\chi - \nu\frac{q_2}{p_2}\right)}{p^2\left(1 + \frac{q_2^2}{p_2^2}\right)\cos^2 i - (\nu^2 + \chi^2)}.$$

Si nous utilisons les paramètres ν_0 et χ_0, les formules s'écrivent :

$$a'^2 = \frac{\left[(\nu_0^2 - \chi_0^2)\cos i - \mu\nu\right]^2 + \chi^2[\mu - 2\nu\cos i]^2}{\left[(\nu_0^2 - \chi_0^2)\cos i + \mu\nu\right]^2 + \chi^2[\mu + 2\nu\cos i]^2}$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{+2\mu\chi(\nu^2 + \chi^2 - \sin^2 i)}{(\nu_0^2 + \chi_0^2)^2\cos^2 i - \mu^2(\nu^2 + \chi^2)}.$$

3° [§ 21]. **Cas des faibles absorptions.** — a) $p\mu > 1$. — Les expressions de ν^2 et χ^2 montrent que, lorsque le terme d'absorption $\left(p\mu\frac{q_2}{p_2} = 2\nu_0\chi_0\right)$ est négligeable devant $p\mu - \sin^2 i$, nous avons sensiblement :

$$\nu^2 = p\mu - \sin^2 i \qquad \chi^2 = 0.$$

Les courbes de réflexion se réduisent pratiquement à celles de la réflexion vitreuse.

Cette conclusion est d'autant plus approchée que $p\mu$ est grand. Naturellement, si $p\mu$ est voisin de 1, la conclusion ne vaut que pour les faibles incidences.

b) $p\mu < 1$. — Dans le cas actuel, nous allons voir, au contraire, qu'une absorption, même très faible, peut déformer considérablement les courbes de réflexion.

Examinons d'abord l'expression de ν^2. La conclusion du a) reste valable tant que l'on reste assez loin de l'incidence $\sin i_L = \sqrt{p\mu}$; nous désignerons i_L sous le nom d'incidence limite, pour abréger ; mais il reste bien entendu que cela ne correspond pas à une réflexion totale (se reporter au chapitre II, § 14). Donc, assez loin de i_L (avec $i < i_L$) ; nous avons pratiquement :

$$\nu^2 = p\mu - \sin^2 i = \nu_0^2 - \chi_0^2 - \sin^2 i \doteq \nu_0^2 - \sin^2 i.$$

Au voisinage de i_L, le terme d'absorption ne peut être négligé ; nous avons vu, que pour $i_L = i_L$:

$$\nu^2 = \chi^2 = \nu_0\chi_0.$$

Pour $i > i_L$, et assez loin de i_L, l'expression de $2\nu^2$ se présente sous la forme :

$$2\nu^2 = -x + \sqrt{x^2 + \varepsilon} = -x + x\sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{x^2}}$$
$$\doteq -x + x\left[1 + \frac{\varepsilon}{2x^2}\right] = \frac{\varepsilon}{2x}$$

en désignant par x la différence $\sin^2 i - p\mu$. Il faut en effet remarquer que $p\mu - \sin^2 i$ change de signe au passage de i par i_L. Nous avons donc :

$$2\nu^2 = \frac{1}{2}\ \frac{4\nu_0^2\chi_0^2}{|\nu_0^2 - \chi_0^2 - \sin^2 i|} \qquad \nu^2 \doteq \frac{\nu_0^2\chi_0^2}{\sin^2 i - \nu_0^2}.$$

Examinons maintenant χ^2. Pour $i < i_L$ et assez loin de i_L :

$$\chi^2 \doteq \frac{\nu_0^2\chi_0^2}{\nu_0^2 - \sin^2 i}.$$

Pour $i > i_L$ et assez loin de i_L :

$$\chi^2 \doteq \sin^2 i - \nu_0^2.$$

On vérifie que, pour $i = 0$, ν et χ se réduisent bien à ν_0 et χ_0.

Les formules précédentes permettent de tracer plus simplement les courbes de réflexion, lorsque l'on désire seulement une région de ces courbes.

Pour les faibles incidences, il suffit de prendre les formules de la réflexion vitreuse.

Pour des incidences un peu plus grandes, mais assez éloignées de i_L, on utilisera les valeurs approchées correspondantes de ν et χ. Nous obtenons alors, en prenant par exemple l'onde 1 :

$$a^2 = \frac{(\nu_0^2 - \sin^2 i)\left(\mu \cos i - \sqrt{\nu_0^2 - \sin^2 i}\right)^2 + \nu_0^2\chi_0^2}{(\nu_0^2 - \sin^2 i)\left(\mu \cos i + \sqrt{\nu_0^2 - \sin^2 i}\right)^2 + \nu_0^2\chi_0^2} .$$

Cette formule se réduit à celle de la réflexion vitreuse si nous négligeons le terme en χ_0^2.

Pour des incidences très voisines de i_L, nous aurons, pour la même onde :

$$a^2 = \frac{(\mu \cos i - \sqrt{\nu_0\chi_0})^2 + \nu_0\chi_0}{(\mu \cos i + \sqrt{\nu_0\chi_0})^2 + \nu_0\chi_0} .$$

Pour des incidences supérieures à i_L, et assez loin de i_L :

$$a^2 = \frac{[\mu \cos i \sqrt{\sin^2 i - \nu_0^2} - \nu_0\chi_0]^2 + (\sin^2 i - \nu_0^2)^2}{[\mu \cos i \sqrt{\sin^2 i - \nu_0^2} + \nu_0\chi_0]^2 + (\sin^2 i - \nu_2^0)^2}$$

$$\doteq \frac{(1 + \mu^2 \cos^2 i) \sqrt{\sin^2 i - \nu_0^2} - 2\mu\nu_0\chi_0 \cos i}{(1 + \mu^2 \cos^2 i) \sqrt{\sin^2 i - \nu_2^0} + 2\mu\nu_0\chi_0 \cos i} .$$

On obtiendrait aisément, de façon analogue, les formules approchées relatives à la loi de la réfraction, ainsi que celles relatives à l'onde 2.

4° [§ 22]. **Coefficients ν_0^2 et χ_0^2 voisins et supérieurs à 1.** — Cela peut se produire pour des milieux très absorbants. Nous aurons alors :

$$\nu = \chi = \sqrt{\nu_0\chi_0} = N$$

et pour l'onde 1 :

$$a^2 = \frac{(\mu \cos i - N)^2 + N^2}{(\mu \cos i + N)^2 + N^2} .$$

c'est-à-dire la même expression qu'au § 21 (absorptions faibles). Il ne faut naturellement utiliser ces formules approchées qu'après vérification des conditions de validité.

5° [§ 23]. **Loi de la réfraction.** — La comparaison des formules donnant l'angle de réfraction (§ 14) avec l'expression de ν conduit immédiatement à la relation suivante :

$$\frac{\sin^2 i}{\sin^2 r} = \nu^2 + \sin^2 i = \chi_2 + p\mu$$

bien connue en réflexion métallique et généralisée ici au cas d'un milieu absorbant quelconque.

Cette relation présente un double intérêt. D'abord un intérêt d'ordre pratique ; le calcul de l'intensité réfléchie exige le calcul de ν ; une fois ce paramètre connu, il est plus simple de calculer r par la formule ci-dessus que par celle du § 14. La relation permet aussi d'apprécier, lorsque i est petit, l'importance de l'écart avec la loi de Descartes ; elle montre de façon évidente que le paramètre ν_0 (limite de ν pour i nul) est la limite du rapport $\sin i : \sin r$ lorsque i s'annule.

6° [§ 24]. **Calcul des ondes principales réfractées.** — a) *Onde principale 1.* — Nous avons pour le vecteur électrique :

$$\mathcal{O}_{2\mathrm{E}} = \frac{2}{1+\mathcal{K}_1} = \frac{2}{1-k_1 e^{-j\varphi_{20}}}.$$

Remplaçons $\cos \varphi_{20}$, $\sin \varphi_{20}$ et k_1 par leurs valeurs ; utilisons les variables ν et χ. Il vient :

$$\boxed{\mathcal{O}_{2\mathrm{E}} = \frac{2\mu \cos i}{\mu \cos i + \nu - j\chi}}$$

d'où nous tirerions facilement le module b_{E} (défini au § 18).

Les mêmes calculs effectués pour le vecteur magnétique donnent :

$$\mathcal{O}_{2\mathrm{M}} = \frac{2lk_1}{1+\mathcal{K}_1} = \frac{2lk_1\mu \cos i}{\mu \cos i + \nu - j\chi}.$$

Pour obtenir la forme définitive, il faut exprimer l_2, l_1 et k_1 en fonction de ν et χ ; nous utilisons pour cela les formules données au § 19, relatives au passage de γ_2 et γ_{12} à ν et χ. Il vient :

$$\boxed{\mathcal{O}_{2\mathrm{M}} = 2\sqrt{p\mu + 2\chi^2}\,\frac{\cos i}{\mu \cos i + \nu - j\chi}}$$

d'où b_{M}.

b) *Onde principale 2.* — Des calculs analogues aux précédents donnent :

$$\boxed{\begin{aligned}
\mathcal{O}'_{2\mathrm{M}} &= \frac{2p\left(1 - j\dfrac{q_2}{p_2}\right)\cos i}{p\left(1 - j\dfrac{q_2}{p_2}\right)\cos i + \nu - j\chi} \\
\mathcal{O}'_{2\mathrm{E}} &= 2\sqrt{p\mu + 2\chi^2}\,\frac{\cos i}{p\left(1 - j\dfrac{q_2}{p_2}\right)\cos i + \nu - j\chi}\cdot\frac{1 - j\dfrac{q_2}{p_2}}{\sqrt{1+\dfrac{q_2^2}{p_2^2}}}
\end{aligned}}$$

Je n'insiste pas sur le remplacement éventuel des paramètres p et q par ν_0 et χ_0.

C. — Cas particulier ou les deux milieux sont diélectriques parfaits

[§ 25]. — C'est le cas de la réflexion vitreuse, dont les formules ont été établies directement dans le premier mémoire.

Il serait facile, en utilisant la remarque du § 19*b*, de retrouver toutes les formules de la réflexion vitreuse à partir des formules établies ci-dessus.

Pour montrer la nature des calculs, je me bornerai à étudier le cas de l'onde principale 1 réfractée.

Les formules de la réflexion vitreuse non totale s'obtiendront en faisant dans b_E et b_M :

$$p = K \qquad \chi = 0 \qquad \nu^2 = K\mu - \sin^2 i.$$

Il vient :

$$b_E^2 = \frac{4\mu^2 \cos^2 i}{(\mu \cos i + \sqrt{K\mu - \sin^2 i})^2} \qquad b_M^2 = \frac{4K\mu \cos^2 i}{(\mu \cos i + \sqrt{K\mu - \sin^2 i})^2}.$$

Les formules de la réflexion vitreuse totale s'obtiendront en faisant :

$$p = K \qquad \nu = 0 \qquad \chi^2 = \sin^2 i - K\mu$$

d'où :

$$b_E^2 = \frac{4\mu^2 \cos^2 i}{\mu^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu} \qquad b_M^2 = \frac{4 \cos^2 i(2 \sin^2 i - K\mu)}{\mu^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu}.$$

Ce sont bien les formules données par le mémoire sur la réflexion vitreuse. L'hypothèse du § 7 sur le rôle de μ a donc au moins une justification pour son utilité ; elle permet de retrouver les formules générales de la réflexion vitreuse.

D. — Calcul des paramètres dans le cas général de deux milieux absorbants

[§ 26]. — J'ai traité d'abord en détail les cas particuliers pratiquement importants pour éviter des longueurs d'écriture. Mais il peut arriver que le physicien désire connaître ce qui se passe sur l'intersurface de deux milieux absorbants, et la déduction de formules calculables, à partir des formules générales des § 17-18, n'est pas évidente.

Je me bornerai à indiquer la marche des calculs et le choix des paramètres en prenant par exemple l'onde principale 1.

Le numérateur de ϖ s'écrit maintenant :

$$1 - k_1 [\cos(\varphi_0 - \varphi_{20}) + j \sin(\varphi_0 - \varphi_{20})]$$

à un facteur près, commun avec le dénominateur.

Nous avons :

$$\cos(\varphi_0 - \varphi_{20}) = \frac{\gamma\gamma_2 + \gamma_1\gamma_{12}}{\sqrt{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2}\sqrt{\gamma^2 + \gamma_1^2}}$$

$$\sin(\varphi_0 - \varphi_{20}) = \frac{-\gamma\gamma_{12} + \gamma_1\gamma_2}{\sqrt{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2}\sqrt{\gamma^2 + \gamma_1^2}}.$$

En conduisant les calculs de la même manière qu'au B et en utilisant les paramètres :

$$\nu = \sqrt{p\mu \frac{1 - \gamma_1^2}{1 - \gamma_{12}^2}}\,\gamma^2 \qquad \chi = \sqrt{p\mu \frac{1 - \gamma_1^2}{1 - \gamma_{12}^2}}\,\gamma_{12}$$

généralisant ceux du § 19, nous obtenons :

$$\boxed{\varpi = \frac{\nu + j\chi + \mu(\gamma - j\gamma_1)}{\nu - j\chi + \mu(\gamma - j\gamma_1)}}$$

expression qui généralise celle du § 19 *a* ; γ_1 et γ (avec $\gamma = \cos i$) sont les données de l'onde incidente.

Il est vraiment remarquable que la formule relative au cas général (1) se présente sous une écriture aussi simple.

En effectuant le changement de variables précédent dans les équations du § 11, nous obtenons les relations suivantes, généralisant celles du § 19 *b* :

$$\nu\chi = p\mu \frac{q_2}{2p_2}(1 - \gamma_1^2) \qquad \nu^2 - \chi^2 = p\mu(1 - \gamma_1^2) - \sin^2 i$$

$$2\nu^2 = p\mu(1 - \gamma_1^2) - \sin^2 i + \sqrt{[p\mu(1 - \gamma_1^2) - \sin^2 i]^2 + p^2\mu^2 \frac{q_2^2}{p_2^2}(1 - \gamma_1^2)^2},$$

$$2\chi^2 = -[p\mu(1 - \gamma_1^2) - \sin^2 i] + \sqrt{[p\mu(1 - \gamma_1^2) - \sin^2 i]^2 + p^2\mu^2 \frac{q_2^2}{p_2^2}(1 - \gamma_1^2)^2}.$$

(1) Le plan d'extinction de l'onde incidente est toutefois parallèle à l'intersurface. L'étude du cas absolument général, à l'aide des formules du § 36, conduit d'ailleurs à des relations de même écriture.

Il est encore possible de définir des paramètres ν_0 et χ_0, mais ils dépendent de γ_1 (valeur à l'incidence normale) et leur introduction ne semble pas présenter le même intérêt que dans le cas particulier où $\gamma_1 = 0$. Je reviendrai sur cette question dans un mémoire ultérieur.

CHAPITRE IV

Lames plans-parallèles.

A. — Paramètres géométriques

1° [§ 27]. **Direction du faisceau transmis.** — Il est intuitif par généralisation du cas des milieux transparents d'énoncer que tout se passe, du point de vue de la direction du faisceau transmis, comme si les milieux 1 et 3 étaient au contact.

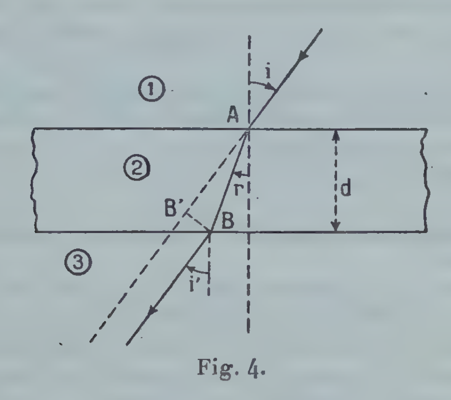


Fig. 4.

Les formules du § 11 permettent de donner une démonstration très simple de cette proposition ; nous les écrivons en modifiant les notations de manière à suivre la figure. Nous avons, pour le passage par la première intersurface :

$$\sin i = \frac{\sin r}{\sqrt{1 - \gamma_{12}^2}} \sqrt{\frac{p_2 \mu_2}{p_1 \mu_1}} \sqrt{1 - \gamma_1^2}$$

et, pour le passage par la deuxième intersurface :

$$\sin i' = \frac{\sin r}{\sqrt{1 - \gamma_{12}^2}} \sqrt{\frac{p_2 \mu_2}{p_3 \mu_3}} \sqrt{1 - \gamma_{13}^2}$$

d'où :

$$\frac{\sin i}{\sin i'} = \sqrt{\frac{p_3\mu_3}{p_1\mu_1}}\sqrt{\frac{1-\gamma_1^2}{1-\gamma_{13}^2}}$$

ce qui démontre la proposition.

2° [§ 28]. **Translation du faisceau.** — Nous supposons que les deux milieux extrêmes sont deux diélectriques parfaits identiques.

La figure donne immédiatement :

$$D = BB' = d\,\frac{\sin(i-r)}{\cos r} = d\cos i[\operatorname{tg} i - \operatorname{tg} r]$$

et dans le cas actuel :

$$\operatorname{tg}^2 r = \frac{\sin^2 r}{1-\sin^2 r} = \frac{1}{\frac{1}{\sin^2 r} - 1} = \frac{1}{Q + \sqrt{Q^2 + \frac{B}{\sin^4 i}}}\,.$$

B. — Paramètres de l'onde transmise dans le cas particulier d'une lame absorbante comprise entre deux diélectriques parfaits identiques

L'étude de ces cas permet d'exposer la théorie sans trop de complications d'écriture ; la généralisation va de soi. *Nous supposerons que l'onde incidente est du type ordinaire*, au sens du mémoire sur la réflexion vitreuse.

1° [§ 29]. **Conceptions générales.** — Raisonnons par exemple sur le faisceau transmis.

Une onde du type ordinaire tombe sur la première intersurface et donne une onde réfléchie et une onde réfractée. Les vecteurs de l'onde réfractée se déduisent des vecteurs correspondants de l'onde incidente à l'aide d'un paramètre b_{12} (réduction d'amplitude) et par introduction d'un changement de phrase δ'_{12}. Cette onde traverse ensuite la lame, d'où un affaiblissement caractérisé par une exponentielle d'extinction :

$$e^{-\gamma'_2 d}$$

d étant l'épaisseur de la lame. Arrivée sur la deuxième intersurface, elle donne d'une part une onde réfractée, avec les paramètres b_{21} et δ'_{21}, d'autre part une onde réfléchie. Cette dernière onde réfléchie donnera, après réflexion sur la première intersurface (paramètres a_{21} et δ_{21}), une deuxième composante pour l'onde transmise. En définitive cette onde transmise sera constituée par une infinité de composantes, *interférant entre elles*. Chaque composante se déduit de la précédente de la façon suivante :

— affaiblissement dû aux deux réflexions, d'où le coefficient $(a_{21})^2$;

— affaiblissement dû à la double traversée de la lame, d'où le coefficient $e^{-2\gamma' d}$;

— changement de phase dû aux deux réflexions, soit $2\delta_{21}$;

— changement de phase dû à la double traversée de la lame, soit $2\delta'$.

Les retards δ'_{12} et δ'_{21} n'ont pas à intervenir, puisqu'ils sont communs à toutes les composantes.

2° [§ 30]. **Faisceau transmis ; onde principale 1.** — *a*) Désignons par E_{2t} l'amplitude du vecteur électrique (parallèle à Oy) de la première composante de l'onde transmise ; plus loin nous calculerons E_{2t} en fonction des données.

Le vecteur électrique résultant est représenté par une série indéfinie de la forme :

$$E_{2t}[\cos \omega t + (a_{21})^2 e^{-2\gamma' d} \cos (\omega t - 2\Delta) + (a_{21})^4 e^{-4\gamma' d} \cos (\omega t - 4\Delta) + \dots]$$

en désignant par Δ la somme $\delta_{21} + \delta'$ des deux changements de phase dus respectivement à une réflexion intérieure et à une traversée de la lame. Simplifiant a_{21} en a, la vibration résultante a pour expression :

$$E_{2t} \cdot \frac{[1 - a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2\Delta] \cos \omega t + a^2 e^{-2\gamma' d} \sin 2\Delta \sin \omega t}{1 + a^4 e^{-4\gamma' d} - 2a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2\Delta} .$$

Ecrivant cette vibration sous la forme $E_T . \cos (\omega t - \Phi)$, nous obtenons :

$$\text{tg } \Phi = \frac{a^2 e^{-2\gamma' d} \sin 2\Delta}{1 - a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2\Delta}$$

$$E_T^2 = \frac{E_{2t}^2}{1 + a^4 e^{-4\gamma' d} - 2a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2\Delta} .$$

b) *Remarque préalable au calcul de* E_{2t}. — Le calcul de E_{2t} nécessite la connaissance de la formule qui permet de calculer E_{2t} à partir de E'_{1t}, dans le passage milieu absorbant-milieu transparent. Il convient donc tout d'abord d'établir cette formule avec les notations actuellement utiles.

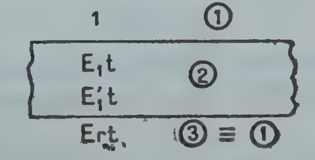


Fig. 5.

Nous avons, dans ce cas :

$$\mathcal{D}_{2E} = \frac{2\mathcal{K}_1}{1 + \mathcal{K}_1} = \frac{2k_1 . e^{-j\varphi_0}}{1 + k_1 e^{-j\varphi_0}}$$

avec respectivement :

$$k_1 = \sqrt{\frac{p}{\mu} \frac{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2}{1 - \gamma_{12}^2} \frac{1}{\cos i}} \qquad \cos \varphi_0 \frac{\gamma_2}{\sqrt{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2}} \qquad \sin \varphi_0 = \frac{\gamma_{12}}{\sqrt{\gamma_2^2 + \gamma_{12}^2}}$$

Ces formules tiennent compte du fait que le premier milieu est maintenant le milieu noté 2 sur la figure, le deuxième milieu étant le milieu noté 3, identique à celui noté 1 ; il résulte de cela une interversion des notations, impossible à éviter puisque nous raisonnons sur une lame.

Le calcul de $\mathcal{D}_{2E}$ avec ces notations nous donne aisément :

$$\mathcal{D}_{2E} = \frac{2(\nu - j\chi)}{\mu \cos i + \nu - j\chi} .$$

Dans cette formule, nous avons les significations ordinaires de μ et p $\left(\mu = \frac{\mu_2}{\mu_1}, p = \frac{p_2}{p_1}\right)$, ainsi que de ν et χ.

c) *Calcul de* E_{2t}. — Pour le passage par la première intersurface, nous avons le coefficient :

$$E_{1t}^2 = \frac{4\mu^2 \cos^2 i}{(\mu \cos i + \nu)^2 + \chi^2} .$$

La traversée de la lame introduit le coefficient $e^{-2\gamma' d}$ pour la réduction du carré de l'amplitude. Enfin le passage par la deuxième intersurface fournit :

$$\left(\frac{E_{2t}}{E'_{1t}}\right)^2 = \frac{4(\nu^2 + \chi^2)}{(\mu \cos i + \nu)^2 + \chi^2} .$$

En définitive, l'énergie transmise dans le cas de l'onde principale 1 a pour expression :

$$I_T = \frac{16\mu^2(\nu^2 + \chi^2) \cos^2 i}{[(\mu \cos i + \nu)^2 + \chi^2]^2} \frac{e^{-2\gamma' d}}{1 + a^4 e^{-4\gamma' d} - 2a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2\Delta}$$

Pour le calcul des exponentielles d'extinction, le lecteur se reportera au § 19*b* [1].

[1] La même méthode donne facilement l'énergie absorbée par la lame ; par exemple pour l'onde 1, et en prenant pour unité le flux incident suivant Oz :

$$\frac{4\mu\nu \cos i}{(\mu \cos i + \nu)^2 + \chi^2} \frac{1 - e^{-2\gamma' d}}{1 + a^4 e^{-4\gamma' d} - 2a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2\Delta} .$$

d) *Calcul du retard* Δ. — Le temps que met l'onde pour effectuer une traversée de la lame est égal à $\frac{d}{V. \cos r}$ d'où un retard de phase :

$$\delta' = \frac{\omega d}{V \cos r} = \frac{\omega d}{\cos r} \sqrt{\frac{K_0 p_2 \mu_2}{1 - \gamma_1^2}} .$$

Utilisant la longueur d'onde λ_V dans le vide, nous avons :

$$\omega = 2\pi \frac{V_V}{\lambda_V} = \frac{2\pi}{\lambda_V} \frac{1}{\sqrt{K_0}} \qquad \text{(voir § 1)}$$

et par suite :

$$\delta' = 2\pi \sqrt{p_2 \mu_2} \frac{d}{\lambda_V} \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_1^2} \cos r} = 2\pi \frac{d}{\lambda \nu} \frac{p\mu + \chi^2}{\nu} .$$

Ce retard peut naturellement être supérieur à 2π et même contenir un grand nombre de fois 2π.

Le retard δ_{21} dû à une réflexion dans la lame sur le milieu ambiant est donné par la relation :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{+ 2\mu\chi \cos i}{\nu^2 + \chi^2 - \mu^2 \cos^2 i} .$$

Cette expression s'obtient en calculant $\mathcal{Q}$ par le passage milieu absorbant-milieu diélectrique parfait, par la méthode du § 19.

3° [§ 31]. **Faisceau transmis ; onde principale 2.** — La fraction en exponentielles reste la même, les lettres prenant évidemment la signification relative à l'onde 2.

Raisonnant sur le vecteur magnétique comme nous avons raisonné ci-dessus sur le vecteur électrique, nous obtenons pour facteur de la fraction en exponentielles :

$$\boxed{\frac{16\mu^2(\nu^2 + \chi^2)(\nu_0^2 + \chi_0^2)^2 \cos^2 i}{\left\{ \left[(\nu_0^2 - \chi_0^2) \cos i + \mu\nu \right]^2 + \chi^2(\mu + 2\nu \cos i)^2 \right\}^2}}$$

Dans le cas particulier de l'incidence normale, les facteurs correspondant aux deux ondes principales se réduisent à :

$$\frac{16\mu^2(\nu_0^2 + \chi_0^2)}{\left[(\mu + \nu_0)^2 + \chi_0^2\right]^2} .$$

Pour $\mu = 1$, nous retrouvons la formule donnée par M. Perrot [1].

[1] Marcel Perrot. *Revue d'Optique*, **23** (1944), nos 7-9.

C. — Formules en réflexion vitreuse (la lame est un diélectrique parfait).

[§ 32]. — Il est aisé, en partant des formules établies ci-dessus, de retrouver, soit la formule classique des lames diélectriques (ondes du type ordinaire), soit la formule des lames en ondes évanescentes. Ces formules sont données, avec tous détails, dans le premier mémoire. Comme il s'agit ici seulement de montrer la nature des calculs, je me bornerai au cas de l'onde principale 1.

1° [§ 33]. **Cas de la réflexion non totale.** — Nous devons faire :

$$\chi = 0 \qquad \nu^2 = K\mu - \sin^2 i \qquad \gamma' = 0$$

d'où :

$$I_T = \frac{16\mu^2 \cos^2 i (K\mu - \sin^2 i)}{(\mu \cos i + \sqrt{K\mu - \sin^2 i})^4} \, \frac{1}{1 + a^4 - 2a^2 \cos 2\Delta} = \frac{(1 - a^2)^2}{1 + a^4 - 2a^2 \cos 2\Delta}$$

a est le paramètre de réflexion, Δ est le retard dû à la traversée de la lame.

2° [§ 34]. **Cas de la réflexion pseudo-totale** (¹). — Nous devons faire :

$$\nu = 0 \qquad \chi^2 = \sin^2 i - K\mu \qquad a = 1$$

d'où :

$$I_T = \frac{16\mu^2 \cos^2 i \, (\sin^2 i - K\mu)}{(\mu^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu)^2} \, \frac{e^{-2\gamma' d}}{1 + e^{-4\gamma' d} - 2e^{-2\gamma' d} \cos 2\Delta} .$$

CHAPITRE V

Théorie des prismes absorbants.

A. — Généralités. Etudes préliminaires

1° [§ 35]. **Nature des ondes.** — Nous supposons que l'onde incidente (dans le milieu diélectrique parfait) est du type ordinaire. Elle donne dans le prisme une onde du type étudié au chapitre pre-

(¹) Je saisis l'occasion pour rectifier une phrase trop absolue du mémoire sur la réflexion vitreuse (série 12, t. **1**, p. 50, ligne 19). M. de Mallemann s'est occupé de la question à propos de l'étude des couches minces au voisinage de la réflexion totale (formules pour l'onde réfléchie et $\mu = 1$, onnées sans démonstration. *C. R. Ac. Sc.*, t. **217**, n° 22, 29 novembre 1943).

mier, avec un plan d'extinction parallèle à la face AB du prisme. Nous avons donc sur la face AC une onde incidente dont le plan d'extinction n'est pas parallèle à l'intersurface. Les formules établies au chapitre premier ne s'appliquent pas et le problème du prisme absorbant nous conduit à les généraliser; ce sera l'objet du § 36. Mais dès à présent, il est aisé de voir que l'onde émergente, après traversée du prisme, n'est pas du type ordinaire. Prenons en effet deux rayons MNPQ et M'N'P'Q'; l'amplitude est la même en NN' et aussi en PP''. Le rayon M'N'P'Q' ayant traversé une épaisseur de prisme plus grande que le rayon MNPQ, l'amplitude en P' est plus petite qu'en P. Comme nous sommes maintenant dans un diélectrique parfait, l'amplitude se conserve le long du rayon; les amplitudes sont donc les mêmes en P et P'''. Nous aurons donc une onde

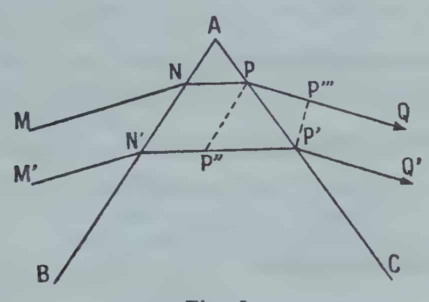


Fig. 6.

émergente du type évanescent, dont les directions d'évanescence et de propagation sont rectangulaires.

Ces remarques sont évidentes et ont déjà été signalées par divers auteurs, mais il ne semble pas qu'elles aient été précisées par une théorie quantitative suffisante. Le présent chapitre est un essai pour combler cette lacune; les résultats obtenus seront, en particulier, utilisés au chapitre VI.

Ici nous ne pouvons pas supposer, comme nous l'avons fait pour les lames, que le faisceau incident est indéfini. Il faut donc se placer expérimentalement dans des conditions telles que la majeure partie du faisceau puisse être considérée comme indéfinie, de manière que les phénomènes sur les bords du faisceau puissent être négligés.

2° [§ 36]. **Formules dans le cas où le plan d'absorption n'est pas parallèle à l'intersurface (plan** xoy**).** — Ces formules sont la généralisation annoncée au cours du § 8.

a) *Système linéaire.* — Au lieu d'effectuer un changement d'axes,

il est aussi simple et plus symétrique d'utiliser le système linéaire donné au § 7. Il s'écrit ici :

$$
\begin{array}{ll}
(1) & (j\gamma + \gamma_1)\mathcal{M}_y = jVK_0(p - jq)\mathcal{E}_x \\
(2) & -(j\gamma + \gamma_1)\mathcal{M}_x + (j\alpha + \alpha_1)\mathcal{M}_z = jVK_0(p - jq)\mathcal{E}_y \\
(3) & -(j\alpha + \alpha_1)\mathcal{M}_y = jVK_0(p - jq)\mathcal{E}_z \\
(4) & (j\gamma + \gamma_1)\mathcal{E}_y = -j\mu V\mathcal{M}_x \\
(5) & -(j\gamma + \gamma_1)\mathcal{E}_x + (j\alpha + \alpha_1)\mathcal{E}_z = -j\mu V\mathcal{M}_y \\
(6) & -(j\alpha + \alpha_1)\mathcal{E}_y = -j\mu V\mathcal{M}_z \\
(7) & (j\alpha + \alpha_1)\mathcal{E}_x + (j\gamma + \gamma_1)\mathcal{E}_z = 0 \\
(8) & (j\alpha + \alpha_1)\mathcal{M}_x + (j\gamma + \gamma_1)\mathcal{M}_z = 0.
\end{array}
$$

b) *Vitesse de propagation ; coefficient d'absorption ; direction de propagation.* — Remplaçons dans (3) $\mathcal{E}_z$ par son expression tirée de (5) ; il vient :

$$-(j\alpha + \alpha_1)^2\mathcal{M}_y - \mu V^2K_0(p - jq)\mathcal{M}_y = jVK_0(p - jq)(j\gamma + \gamma_1)\mathcal{E}_x.$$

Divisons membre à membre avec (1) :

$$(j\gamma + \gamma_1)^2 = -(j\alpha + \alpha_1)^2 - \mu V^2K_0(p - jq)$$

d'où les deux relations réelles :

$$
\begin{aligned}
1 - (\alpha_1^2 + \gamma_1^2) &= \mu V^2K_0p \\
2(\alpha\alpha_1 + \gamma\gamma_0) &= \mu V^2K_0q.
\end{aligned}
$$

La première relation donne :

$$V = \sqrt{\frac{1 - (\alpha_1^2 + \gamma_1^2)}{K_0\mu p}}.$$

B. — Détermination de la direction du faisceau transmis

1° [§ 37]. **Cas général.** — a) *Formules du prisme absorbant.* — Nous utilisons pour les angles les notations classiques de la théorie du prisme. L'angle r se détermine à l'aide de la formule donnée au § 14, que nous appellerons ici formule (1) :

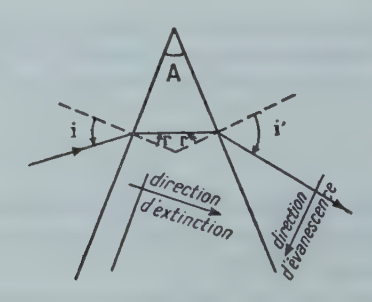


Fig. 7.

Nous avons ensuite :

(2) $$r + r' = A.$$

Pour déterminer i', nous avons les relations généralisées du § 11 à l'aide du § 36 :

(4) $$\frac{\sin r'}{\sin i'} = \frac{1}{\sqrt{p\mu}}\sqrt{\frac{1-(\gamma_{12}^2+\alpha_{12}^2)}{1-(\alpha_1^2+\gamma_1^2)}} = \frac{1}{\sqrt{p\mu}}\sqrt{\frac{1-\Gamma_{12}^2}{1-\Gamma_1^2}}$$

(5) $$\alpha_1 \sin i' + \gamma_1 \cos i' = 0.$$

Dans ces formules p et μ désignent les rapports des paramètres p_2 et μ_2 du prisme à ceux p_1 et μ_1 du milieu ambiant ; α_1 et γ_1 sont les composantes du coefficient d'évanescence du faisceau émergent. Nous avons posé :

$$\alpha_{12}^2 + \gamma_{12}^2 = \Gamma_{12}^2 \qquad \alpha_1^2 + \gamma_1^2 = \Gamma_1^2.$$

Le coefficient Γ_{12} est déterminé par la formule donnée au § 8c, que nous appellerons ici formule (3) ; il caractérise l'extinction normalement à la face d'entrée.

De cette relation nous déduisons de façon évidente α_{12} et γ_{12} par :

(6) $$\alpha_{12} = \Gamma_{12} \sin A \qquad \gamma_{12} = \Gamma_{12} \cos A.$$

Pour que les équations précédentes soient utilisables, il faut savoir calculer Γ_1 à partir des données antérieures à la deuxième intersurface.

Pour cela nous écrirons que l'extinction le long de la deuxième intersurface est la même du côté absorbant et du côté diélectrique. Cela donne :

(7) $$\alpha'_1 = \alpha'_{12}.$$

La relation (5) signifie que, dans le faisceau transmis, les directions d'évanescence et de propagation sont rectangulaires (nous l'avions annoncé au § 35) ; Γ_1 caractérise l'extinction normalement à la direction du faisceau émergent. Nous avons donc :

(8) $$\alpha_1 = \Gamma_1 \cos i' \qquad \gamma_1 = \Gamma_1 \sin i'.$$

La relation (7) s'écrit, en désignant par λ_{12} et λ_1 les longueurs d'onde dans le milieu absorbant et dans le milieu diélectrique (onde évanescente) :

(9) $$\frac{\alpha_1}{\lambda_1} = \frac{\alpha_{12}}{\lambda_{12}}$$

d'où :

(10) $$\frac{\alpha_1}{\alpha_{12}} = \sqrt{\frac{1-\Gamma_1^2}{K_0\mu_1 p_1}}\sqrt{\frac{K_0\mu_2 p_2}{1-\Gamma_{12}^2}}$$

ce qui peut s'écrire :

$$\cos i' \frac{\Gamma_1}{\sqrt{1-\Gamma_1^2}} = \sqrt{p\mu} \sin A \frac{\Gamma_{12}}{\sqrt{1-\Gamma_{12}^2}}.$$

Nous avons alors les deux relations suivantes :

(4 et 11) $$\frac{1}{\sqrt{p\mu}} \sqrt{\frac{1-\Gamma_{12}^2}{1-\Gamma_1^2}} = \frac{\sin r'}{\sin i'} = \frac{\Gamma_{12} \sin A}{\Gamma_1 \cos i'}.$$

Les équations 1, 2, 3, 4 et 11 constituent les équations du prisme absorbant ; elles permettent de déterminer les 5 inconnues r, r', Γ_{12}, Γ_1 et i'. Si l'on désire la déviation D, il faut leur adjoindre :

(12) $$D = i + i' - A.$$

Les formules sont générales si nous utilisons la convention adoptée d'ordinaire dans la théorie du prisme : tous les angles sont positifs dans le cas de la figure ci-dessus ; la déviation D est positive lorsqu'un promeneur tourne vers sa droite pour passer du rayon incident au rayon émergent (Bouasse).

En définitive nous obtenons :

Tableau des équations du prisme absorbant.

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \sqrt{\frac{p\mu}{1-\Gamma_{12}^2}}$$

$$2p_2\Gamma_{12}\sqrt{1-\sin^2 r} = q_2(1-\Gamma_{12}^2)$$

$$r + r' = A$$

$$\frac{\sin r'}{\sin i'} = \frac{1}{\sqrt{p\mu}} \sqrt{\frac{1-\Gamma_{12}^2}{1-\Gamma_1^2}} = \frac{\Gamma_{12} \sin A}{\Gamma_1 \cos i'}$$

$$D = i + i' - A$$

en remplaçant les relations (1) et (3) par les équations dont elles proviennent, afin de simplifier l'écriture du tableau. Mais, pour les calculs effectifs, il est naturellement plus commode d'utiliser (1) et (3) ; on a ainsi une suite de relations qui donnent successivement toutes les quantités [1].

[1] Il est commode, pour les calculs, de remplacer les deux premières relations du tableau par (§ 23) :

$$\frac{\sin^2 i}{\sin^2 r} = \chi^2 + p\mu \qquad \Gamma_{12}^2 = \frac{\chi^2}{\chi^2 + p\mu}.$$

C. — Formules pour les prismes de petit angle A dans le cas d'une absorption quelconque et d'une incidence quasi normale

1° [§ 38]. **Formule générale.** — Les formules (4) et (11) du § 37 se réduisent à :

$$\frac{1}{\sqrt{p\mu}}\sqrt{\frac{1-\Gamma_{12}^2}{1-\Gamma_1^2}} = \frac{r'}{i'} = \frac{\Gamma_{12}A}{\Gamma_1}.$$

L'ensemble des équations du prisme prend alors une forme facilement calculable :

— calcul de Γ_{12} et de r par les formules de la note 1 ; elles deviennent :

$$\frac{i}{r} \doteq \sqrt{\chi_0^2 + p\mu} = \nu_0 \qquad \Gamma_{12}^2 \doteq \frac{\chi_0^2}{\chi_2^0 + p\mu} = \frac{\chi_0}{\nu_0}.$$

— calcul de r' par :

$$r + r' = A$$

— calcul de i' et D par :

$$\boxed{i' = \frac{\nu_0 A - i}{\sqrt{1 + \chi_0^2 A^2}}}$$

2° [§ 39]. **Cas particuliers.**

a) *Faible absorption.* — En négligeant le terme $\chi_0^2 A^2$ devant l'unité, nous obtenons :

$$i + i' = \nu_0 A \qquad D = (\nu_0 - 1)A$$

c'est la relation des milieux transparents.

b) *Forte absorption.* — Pour retrouver la formule classique utilisée par Kundt dans ses expériences, il faut pouvoir négliger $\chi_0^2 A^2$ devant 1, et cela fixe les approximations.

Les démonstrations que l'on donne généralement de la formule [1] présentent à mon sens les défauts suivants : elles utilisent pour les deux intersurfaces du prisme les formules établies en supposant parallèles les plans d'extinction et d'intersurface, elles ne précisent pas la nature des approximations, elles sont basées sur le fait que χ_0^2 est

[1] W. Voigt. Ueber die Bestimmung des Brechungsindices absorbirender Medien. *Ann. der Phys. und Chemie*, **24** (1885), 144 ; H. Bouasse. *Propagation de la lumière*, Delagrave (1925).

grand alors que la relation est valable lorsque χ_0^2 est petit ou bien lorsque la grandeur de χ_0^2 est compensée par la petitesse de A^2. Il est d'ailleurs normal que la relation considérée, caractéristique des milieux transparents, soit d'autant plus valable que χ_0 est petit.

CHAPITRE VI

Méthodes pour la détermination expérimentale des paramètres secondaires.

A. — Généralités

1° [§ 40]. **Position de la question.** — *a*) Toutes les formules données dans les chapitres précédents sont calculables si nous connaissons, pour chaque milieu, les paramètres p, q et μ. *Nous supposerons dans ce qui suit* $\mu = 1$.

D'après la théorie (chap. I[er]), pour un milieu donné, les paramètres p et q (dits paramètres secondaires) dépendent de la fréquence. Nous ne nous occupons ici que de la détermination de ces paramètres pour une fréquence donnée. Il va de soi que les autres variables pouvant influer sur p et q (température, ...) doivent être également précisées.

Pour déterminer les paramètres d'un milieu absorbant, nous le supposerons en contact avec un milieu transparent d'indice connu ; les paramètres à déterminer seront désignés par p_2 et q_2 ; le paramètre du milieu transparent, supposé connu, sera désigné par $p_1 = \frac{K_1}{K_0}$; enfin $p = \frac{p_2}{p_1}$.

b) On peut utiliser comme paramètres caractéristiques ceux que nous avons désignés par ν_0 et χ_0 (voir § 19*b*) ; c'est ce que font la plupart des auteurs. Ces paramètres ont un sens physique plus immédiat que p_2 et q_2 et nous les utiliserons aussi [1]. Il convient toutefois de bien insister sur le fait que le sens physique attribué à ν_0 et χ_0 est relatif à l'incidence normale, et à elle seule ; il revient au même de dire, si on considère le milieu absorbant en soi, que ν_0 et χ_0 n'ont de sens physique immédiat que pour une onde dont les plans d'onde et d'extinction coïncident.

[1] Rappelons que :

$$p = \nu_0^2 - \chi_0^2 \qquad \text{et} \qquad p\,\frac{q_2}{p_2} = 2\nu_0\chi_0.$$

La dénomination d'indice, attribuée à ν_0 par généralisation du cas des milieux transparents, ne doit pas faire illusion ; ν_0 ne donne jamais le rapport sin i : sin r (sauf pour le cas limite $i = 0$). Rappelons que ce rapport est variable avec l'incidence.

c) Insistons enfin sur le fait qu'il est nécessaire de déterminer à la fois deux paramètres pour caractériser un milieu absorbant, *même si l'absorption est très faible.*

L'exemple de la loi de la réfraction (§ 14) montre que l'on obtient des résultats très différents, pour $p < 1$, suivant que l'on néglige l'absorption ou que l'on en tient compte.

L'étude d'un corps doit donc envisager simultanément la variation de ν_0 (ou p_2) — phénomènes de dispersion — et de χ_0 (ou q_2) — phénomènes d'absorption.

2° [§ 41]. **Remarques sur la notion de dispersion.** — a) Tant qu'il s'agit de faire des mesures pour une fréquence donnée, le choix des paramètres (par exemple p_2, q_2 ou ν_0, χ_0) importe peu, pourvu qu'ils soient bien définis.

Il n'en est pas de même lorsqu'on veut étudier les phénomènes dits de « dispersion ».

Dans le cas des milieux transparents, l'étude de la dispersion est l'étude de la variation de l'indice avec la fréquence.

Dans le cas des milieux absorbants, la question se pose de savoir quel paramètre il faut utiliser. Laissant pour l'instant de côté l'absorption, examinons quels sont les diverses significations de l'indice d'un milieu transparent et comment on peut généraliser au cas d'un milieu absorbant.

D'après l'étymologie même du mot dispersion, l'indice représente d'abord le rapport sin i : sin r ; sa variation avec λ caractérise, si l'on veut, la façon dont un prisme « disperse » les diverses radiations contenues dans un faisceau incident complexe. Cette première signification de l'indice n'est susceptible d'aucune généralisation au cas des milieux absorbants, le rapport sin i : sin r variant avec i. On pourrait évidemment étudier la variation avec λ du rapport sin i : sin r pour une incidence choisie une fois pour toutes ; mais ce serait purement arbitraire et sans intérêt physique ; en particulier les résultats obtenus permettraient difficilement le calcul d'autres grandeurs caractéristiques. La seule incidence particulière très simple ($i = 0$) donne un rapport indéterminé. La solution consiste à tracer la courbe sin i : sin r et à considérer la limite pour $i = 0$; la formule du § 23 montre qu'on obtient ainsi le paramètre ν_0.

L'indice représente aussi le rapport des vitesses de propagation (phases). Ici encore la généralisation à un milieu absorbant présente des difficultés, le rapport des vitesses étant fonction de l'incidence (le premier milieu étant d'ailleurs supposé transparent et l'onde

incidente du type ordinaire pour simplifier et se placer dans des conditions pratiques). Nous sommes conduits tout naturellement à étudier ce rapport pour l'incidence normale, comme ci-dessus. Nous avons encore le paramètre ν_0.

Une troisième signification importante de l'indice est la racine carrée du pouvoir inducteur spécifique. La généralisation à un milieu absorbant est alors toute naturelle, et nous obtenons le paramètre p_2, sans avoir à préciser la nature de l'onde ni son angle d'incidence (nous prendrons p_1 pour unité); c'est cette propriété qui rend le paramètre p_2 intéressant.

Lorsqu'on suppose l'absorption nulle, p_2 et ν_0 se réduisent tous deux à l'indice.

Dans le cas où il y a absorption, les deux paramètres ne sont pas équivalents et l'étude de leur variation en fonction de λ peut conduire à des résultats divergents.

3° [§ 42]. **Remarques sur la valeur des mesures.** — *a*) Les mesures effectuées en ondes lumineuses sur les métaux ont donné des résultats décevants, en ce sens que les paramètres déterminés sont très variables, pour un métal et une fréquence donnés, avec l'échantillon étudié. Ils varient aussi avec la nature du milieu transparent au contact.

Il en résulte que, dans les conditions ordinaires des mesures, cela n'a aucun sens de parler, par exemple, des paramètres du cuivre en lumière rouge. La seule façon correcte de procéder consiste à déterminer les paramètres d'un certain échantillon de cuivre et, à l'aide de ces paramètres, de comparer, sur le même échantillon, les valeurs mesurée et calculée d'une autre grandeur (par exemple l'intensité réfléchie sous 60°) [1].

b) Ces variations de paramètres sont très probablement dues à la couche superficielle (variable avec la nature du milieu transparent au contact, avec le polissage du métal, ...), dont l'épaisseur n'est pas négligeable vis-à-vis de λ.

Il est donc très vraisemblable que les paramètres présenteront une uniformité d'autant meilleure que la longueur d'onde sera plus grande.

Les mesures dans l'infra-rouge et en ondes centimétriques doivent fournir des résultats concordants.

Naturellement l'étude en ondes lumineuses conserve son intérêt propre. Mais, au lieu d'utiliser des surfaces métalliques (par exemple) au contact avec l'air, il serait intéressant de les étudier dans le vide. Il semble que l'on pourrait employer une technique

(1) Voir l'analyse de BOUASSE. *Op. cit.*, chap. VIII.

déjà mise au point par Millikan, pour l'étude de l'effet photoélectrique des métaux.

4° [§ 43]. **Nature de l'exposé qui suit.** — *a*) Le présent chapitre ne doit pas être considéré comme une étude complète des méthodes de mesure mais plutôt comme une suite de notes critiques sur les méthodes les plus importantes. De là résulte un exposé en apparence peu harmonieux, et en tout cas non proportionné à l'importance relative des diverses méthodes.

Je ne m'occupe, en général, que du principe des méthodes. Leur application à diverses gammes de fréquence, lorsqu'elle est possible, conduit a des techniques expérimentales souvent bien différentes ; seuls les expérimentateurs spécialisés pourront indiquer si les méthodes proposées sont intéressantes.

b) J'étudie seulement les méthodes de rayonnement, c'est-à-dire celles où intervient un faisceau hertzien au sens large (des rayons X aux ondes centimétriques). Toutefois, afin de bien situer le problème, je signale brièvement l'existence des méthodes électriques.

B. — Méthodes utilisant une intersurface

1° [§ 44]. **Utilisation du faisceau réfléchi.** — a) *Intensité réfléchie sous l'incidence normale.* — Dans ce cas, les deux ondes principales sont indiscernables et nous avons, en désignant par R le rapport des intensités ou pouvoir réflecteur (voir § 19*c*) :

$$\frac{(1-\nu_0)^2+\chi_0^2}{(1+\nu_0)^2+\chi_0^2}=\mathrm{R}.$$

Cette relation est à utiliser par exemple avec la méthode du § 45*a* ci-dessous qui donne directement le χ_0 de l'incidence normale. Une fois χ_0 connu, la relation précédente donne :

$$\nu_0=\frac{1+\mathrm{R}}{1-\mathrm{R}}-\sqrt{\left(\frac{1+\mathrm{R}}{1-\mathrm{R}}\right)^2-\chi_0^2-1}.$$

Pour obtenir ensuite les paramètres secondaires p_2 et q_2, nous utilisons les deux relations (§ 19*b*) :

$$2\nu_0^2=p\left[1+\sqrt{1+\frac{q_2^2}{p_2^2}}\right]$$

$$2\chi_0^2=p\left[-1+\sqrt{1+\frac{q_2^2}{p_2^2}}\right]$$

en posant comme d'ordinaire $p=\frac{p_2}{q_1}$.

Le paramètre p_1 étant connu (premier milieu), les deux équations donnent p_2 et q_2.

Il est à remarquer, pour l'application pratique de la méthode, que les courbes d'intensité relatives aux deux ondes principales sont toutes deux normales à l'axe des intensités, mais partent l'une vers le haut, l'autre vers le bas ; il semble donc que l'on obtiendrait, en traçant ces deux courbes au voisinage de l'incidence normale, une précision meilleure qu'avec la courbe de la lumière naturelle.

Quoi qu'il en soit, la précision de la mesure dépend de la grandeur de R.

Cette méthode a été employée pour la première fois semble-t-il par Bubens et Ladenburg [1] pour des mesures sur de l'eau savonneuse ; par suite de la petite valeur de R (de l'ordre de 0,02), la précision des mesures était faible. Ces auteurs se limitaient au calcul des paramètres ν_0 et χ_0 (correspondant à l'incidence normale).

J'ai signalé, d'après Rubens, que la méthode devait être combinée avec celle du § 45*a*.

Mais il est aussi possible — et peut-être préférable — de la combiner avec la méthode du § 44*c*.

b) *Utilisation du point d'inflexion éventuel ; extension de la méthode de la réflexion totale.* — La méthode de la réflexion totale, pour la mesure de l'indice d'un milieu transparent, est classique. Pratiquement, les mesures se font de deux manières. On peut utiliser le réfractomètre à demi-boule d'Abbe ; on observe le faisceau réfléchi. On peut aussi utiliser un autre dispositif décrit, en particulier, par Seegert [2] et observer soit le faisceau réfléchi, soit le faisceau transmis. Comme il s'agit de milieux transparents, les deux méthodes sont identiques, à la condition toutefois que l'épaisseur de la lame soit grande par rapport à la longueur d'onde ; dans le cas contraire, en effet, il y aurait transmission, à travers la lame, d'une partie appréciable de l'énergie (ondes évanescentes dans la lame ; voir Mémoire sur la réflexion vitreuse) et la mesure serait complètement faussée. Cette remarque est surtout intéressante pour les mesures faites avec de grands λ (infra-rouge lointain, ondes millimétriques). Quoi qu'il en soit, nous supposerons pour l'instant cette condition remplie ; c'est d'ailleurs ce qu'admettent implicitement les auteurs que nous citerons dans le présent paragraphe.

Supposons que le milieu étudié soit absorbant ; il n'y a plus de réflexion totale dans le passage milieu transparent-milieu absorbant et la méthode ne semble plus avoir de sens. Toutefois, pour une absorption très faible, l'observation au réfractomètre d'Abbe, en ondes lumineuses, montre que l'on peut encore effectuer des mesures ;

(1) *Verhand. der d. phys. Ges.*, 11 (1909), 16-28.
(2) SEEGERT. *Thèse Berlin* (1908).

la ligne frontière que l'on vise n'est pas nette et la plage d'incertitude augmente avec l'absorption jusqu'à rendre toute mesure impossible.

Le phénomène a été particulièrement étudié par Littmann [1]. De son mémoire, je signale la remarque suivante, qui me paraît fondamentale pour juger de la valeur de la méthode : effectuer les mesures sur le faisceau réfléchi *et* sur le faisceau transmis, puis comparer les résultats. Le même mémoire contient des formules pour la réflexion par les milieux absorbants, obtenues, à partir des formules de Fresnel, à l'aide des coefficients complexes.

Je signale aussi que ce phénomène a fait l'objet d'un problème d'agrégation [2].

Examinons en détail la courbe des intensités réfléchies. Si l'absorption est très faible, cette courbe se confond pratiquement, sur la majeure partie de son parcours, avec la courbe qui suppose les deux milieux transparents tracée pour la même valeur de p. Au voisinage de la réflexion totale pour le cas des milieux transparents ($\sin i = \sqrt{p}$), la quantité $p^2 \frac{q_2^2}{p_2^2}$ n'est plus négligeable devant $(p - \sin^2 i)^2$ et les deux courbes divergent. La courbe relative au milieu absorbant présente un point d'inflexion ; il est évident, par continuité, que pour des absorptions très faibles ce point d'inflexion se place sur la ligne de réflexion totale relative à deux milieux transparents.

Lorsqu'on augmente le coefficient relatif à l'absorption, les deux courbes divergent beaucoup. La courbe relative au milieu absorbant présente encore, pour des absorptions relativement considérables, un point d'inflexion. Certains auteurs, généralisant le cas évident des absorptions très faibles, ont posé que le point d'inflexion donne toujours l'angle de réflexion totale relatif à une absorption nulle et par suite permet de déterminer « l'indice » du milieu absorbant. Nous discuterons plus loin cette affirmation. Examinons d'abord sa signification précise et le sens du paramètre fourni par cette méthode.

Nous savons (§ 7) que les deux paramètres p_2 et q_2 (ou ν_0 et χ_0) varient simultanément avec la fréquence. Cela n'aurait donc aucun sens de dire que « l'indice » mesuré par le point d'inflexion est celui qu'a le milieu quand il est transparent.

Deux hypothèses sont possibles sur la signification de ce point d'inflexion.

La première, qui paraît la plus vraisemblable, consiste à dire que, si la méthode a un sens, elle détermine le paramètre p. De façon plus précise, nous avons deux milieux définis (pour une fréquence donnée

(1) Littmann. Die Reflexion an absorbierenden Medien. *Ann. der Phys.*, 38 (1940).

(2) Bruhat. *Recueil de problèmes*, Masson (1936), 305.

et pour les phénomènes qui nous intéressent) par les paramètres $p = \frac{p_2}{p_1}$ et q_2. Si q_2 était nul, p_2 conservant sa valeur, nous aurions une incidence limite définie par $\sin i_2 = \sqrt{p}$. La méthode que nous discutons revient à poser que le point d'inflexion correspond à i_2, c'est-à-dire donne p.

La deuxième hypothèse, c'est que l'on mesure le paramètre ν_0.

Ces deux points de vue sont équivalents pour de très faibles absorp-

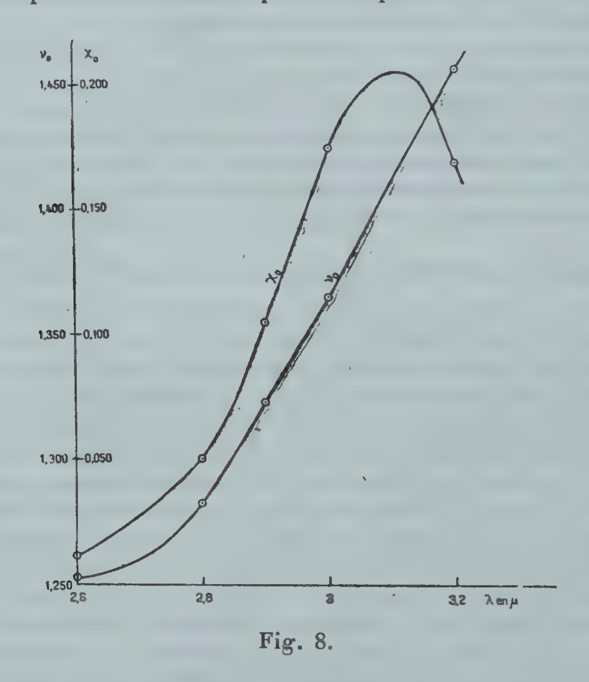


Fig. 8.

tions, lorsque χ_0^2 est négligeable devant ν_0^2. Pour de fortes absorptions, ils peuvent, *a priori*, conduire à des résultats très différents.

La méthode a déjà été employée par divers expérimentateurs [1], mais il ne semble pas que jusqu'à présent on se soit soucié d'examiner sa valeur théorique [2].

Le calcul direct du (ou des) point d'inflexion donnerait la clef du

[1] SEEGERT. *Thèse Berlin* (1908) ; J. GEISSE. *Diplôme d'Etudes supérieures*-Paris (1943), ...

[2] Je dois excepter W. Voigt qui, dans le mémoire déjà cité au § 39, dénie toute valeur à la méthode. Nous allons voir que cette affirmation est trop absolue. Cet auteur suppose que la méthode, si elle était exacte, mesurerait ν_0.

problème ; malheureusement les calculs ne conduisent pas à des résultats simples, au moins d'après les premières tentatives faites.

Le seul procédé consiste donc à calculer des courbes à partir de paramètres donnés. Suivant les indications de M. Cabannes, j'ai effectué ce calcul pour un certain corps, en examinant comment les courbes de réflexion se déforment pendant la traversée d'une bande d'absorption. J'ai utilisé les mesures, déjà signalées, de Rubens, effectuées sur l'eau au voisinage de $\lambda = 3\mu$; ces mesures sont déjà

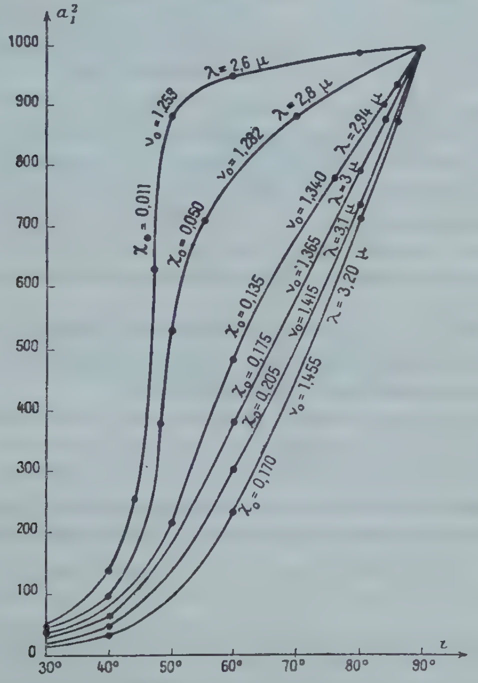


Fig. 9. — Onde principale 1. Les ν_0 et χ_0 marqués sont ceux par rapport à l'air ; pour le calcul des courbes, le corps étudié a été supposé en contact avec un milieu transparent d'indice 1,709.

anciennes, mais elles présentent le grand avantage de donner simultanément les deux paramètres ν_0 et χ_0 (courbes de la figure 8).

L'examen des courbes obtenues conduit aux constatations suivantes.

Le point d'inflexion n'existe pas toujours ; il disparaît pour les plus fortes absorptions de la bande. Cela suffit à prouver qu'il n'y a pas de relation entre l'existence d'un point d'inflexion et le fait que, sans absorption, il y aurait réflexion totale ($p < 1$). L'exixtence du point d'inflexion est liée aussi à la valeur de χ_0 (ou de q_2).

Lorsqu'on fait varier la fréquence, la courbe de réflexion se déforme de façon continue ; le passage des courbes à inflexion aux courbes sans inflexion ne peut se faire que par un déplacement du point d'inflexion vers la droite ; l'affirmation qui sert de base à la méthode ne peut donc être théoriquement exacte. La courbe relative à $\lambda = 3\ \mu$ illustre cette proposition.

Toutefois la méthode conserve une certaine valeur pratique ; en effet, pour les faibles absorptions, le point d'inflexion se place bien à l'incidence « limite ». Cela est assez frappant car, même pour de faibles absorptions, la courbe de réflexion est très différente de celle qu'on obtiendrait avec q_2 nul ; par exemple la courbe correspondant à $\lambda = 2{,}6\ \mu$ donne un coefficient de réflexion égal à 0,63 pour l'incidence « limite ». Néanmoins le point d'inflexion détermine cette incidence limite à une bonne approximation. La méthode est donc applicable pour le début des bandes d'absorption. Toutefois, cette méthode semble peu intéressante. En effet, elle ne donne qu'un paramètre, et la valeur des mesures ne peut être justifiée qu'à l'aide d'une méthode supplémentaire donnant χ_0 [1]. De plus, elle cesse d'être applicable dans les cas où précisément elle serait le plus utile, pour les fortes absorptions.

Ce qui précède se rapporte au cas où l'on observe le faisceau réfléchi ; les difficultés théoriques sont encore plus grandes si on utilise le faisceau transmis par une lame absorbante.

c) *Méthode proposée pour étendre aux milieux absorbants la méthode de la réflexion totale.* — Nous avons vu aux §§ 21-22 que, pour i voisin de i_L, et dans le cas de l'onde principale 1, l'intensité réfléchie dépend seulement de $\nu_0\chi_0$ (nous supposons $\mu = 1$). Désignant par I l'intensité réfléchie (au lieu de a^2), nous obtenons :

$$N = \sqrt{\nu_0\chi_0} = \frac{\cos i}{2}\left[\frac{1+I}{1-I} - \sqrt{\left(\frac{1+I}{1-I}\right)^2 - 2}\right].$$

La méthode consiste donc à se placer dans la région de la courbe où la relation ci-dessus est valable ; cette région est toujours approximativement connue ; on vérifiera que, dans la région utilisée, la quantité N ne varie pas lorsque i varie.

Cette méthode nécessite $0 < p < 1$; la deuxième condition est toujours réalisable par le choix du premier milieu. La zone de courbe utilisée peut ou non contenir un point d'inflexion.

En combinant cette méthode avec celle du § 44*a*, on voit que, à partir de la courbe des intensités seule, nous pouvons déterminer les deux paramètres ν_0 et χ_0.

(1) L'approximation n'est d'ailleurs pas définie, puisque le principe de la méthode est inexact. Les calculs d'erreurs que l'on trouve dans les mémoires présentent donc peu d'intérêt.

On peut, au lieu d'utiliser comme complément la méthode du § 44*a*, porter la valeur de $\nu_0\chi_0$ dans l'expression du coefficient d'intensité a'^2 (pour i voisin de i_L). Les mesures effectuées successivement pour les deux ondes principales donnent $\nu_0\chi_0$ et $\nu_0^2 - \chi_0^2$, d'où ν_0 et χ_0.

En définitive il semble qu'une utilisation rationnelle des courbes de réflexion consiste à effectuer les trois mesures (incidence normale, incidence limite pour les deux ondes) ; l'une des mesures sert de vérification.

d) *Extension de la méthode de l'angle d'extinction.* — Cette méthode est bien connue en réflexion métallique [1] ; sa généralisation à des milieux absorbants quelconques ne présente aucune difficulté.

Rappelons que, par définition, l'incidence principale I est l'incidence pour laquelle la différence de phase entre les deux composantes principales réfléchies est égale à 90°.

Pour cette incidence, nous avons :

$$\nu = \sin I \,.\, \mathrm{tg}\, I \cos 2\Phi$$
$$\chi = \sin I \,.\, \mathrm{tg}\, I \sin 2\Phi$$

Φ est l'azimut de restitution de la vibration rectiligne lorsqu'on a compensé le retard entre les deux vibrations principales.

De là nous tirons, pour les paramètres ν_0 et χ_0 :

$$\nu_0^2 - \chi_0^2 = \mathrm{tg}^2\, I\,(1 - 2\sin^2 I \sin^2 2\Phi)$$
$$\nu_0^2 + \chi_0^2 = \mathrm{tg}^2\, I\sqrt{1 - \sin^2 2I \sin^2 2\Phi}.$$

Les formules sont les mêmes que pour le cas particulier de la réflexion métallique, ce qui me dispense d'insister. Elles peuvent être simplifiées dans les cas où χ_0^2 est soit très grand, soit très petit.

2° [§ 45]. **Utilisation du faisceau réfracté.** — a) *Mesure de l'extinction sous l'incidence normale.* — Je résume rapidement le principe de la méthode expérimentale [2].

Prenons une lame absorbante d'épaisseur z ; si le milieu absorbant est solide et relativement peu absorbant nous pouvons donner à la lame une épaisseur suffisante pour la rendre aisément maniable. Dans le cas d'un milieu absorbant liquide ou d'un milieu très absorbant (métal), il est nécessaire d'utiliser un support (fond d'une cuve pour le liquide, lames métalliques très minces obtenues par projection cathodique sur une lame de verre). Nous raisonnerons dans ce dernier cas, plus général, et supposerons que les réflexions multiples

(1) Bouasse. *Op. cit.* ; Bruhat. *Cours d'optique*, Masson (1942), 364.
(2) Voir par exemple : Bruhat. *Optique*, 3e édition, Masson (1942), 353 ; Bouasse. *Propagation de la lumière*, Delagrave (1925), 459.

peuvent être négligées. Nous avons successivement : I_0 intensité incidente, $I'_0 = k_1 I_0$ intensité qui entre dans le milieu absorbant, $I' = I'_0 . e^{-2\gamma'_1 z}$ intensité qui arrive sur la deuxième face de la lame absorbante, $I = k_2 I'$ intensité définitivement transmise après traversée de la lame de verre (en négligeant aussi les réflexions multiples dans cette lame). D'où :

$$\log I = \log I_0 + \log k_1 + \log k_2 - 2\gamma'_1 z \log e.$$

En effectuant la mesure pour diverses épaisseurs z, il est possible, d'abord de vérifier si les hypothèses sont satisfaites (relation linéaire entre $\log I$ et z), ensuite de déterminer γ'_1, soit aussi χ_0.

b) *Loi de la réfraction.* — Supposons qu'il soit possible de tracer la courbe de réfraction $f(i, r) = 0$ ou bien $\frac{\sin i}{\sin r} = f(i)$. Elle comporte trois points remarquables auxquels correspondent des relations simples pour la détermination des paramètres p_2 et q_2.

L'angle de réfraction limite (correspondant à $i = 90°$) fournit la relation :

$$\frac{1}{\sin^2 r_1} = \frac{p - 1}{2} + 1 + \sqrt{\frac{(p-1)^2}{4} + B}.$$

L'incidence de non-déviation, lorsqu'elle existe, fournit l'équation :

$$\cos i_n = \sqrt{\frac{B}{1-p}}.$$

Rappelons que $B = p^2 \frac{q_2^2}{4p_2^2}$. De la connaissance de B et p, nous tirons aisément p_2 et q_2. Il est toujours possible de se placer dans le cas où i_n existe, en choisissant convenablement le milieu transparent en contact avec le milieu absorbant.

Le troisième point remarquable est le point limite de la courbe $\frac{\sin i}{\sin r} = f(i)$ correspondant à l'incidence normale. D'après la relation (voir § 23) :

$$\frac{\sin^2 i}{\sin^2 r} = \nu^2 \sin^2 i$$

ce point donne le paramètre ν_0.

c) *Mesure de la longueur d'onde pour l'incidence normale.* — Cette méthode peut être intéressante dans le cas des ondes centimétriques.

La mesure effective de la longueur d'onde λ_{12} (dans le milieu absorbant) pour l'incidence normale donne la relation :

$$\lambda_{12} = \lambda_{air} \sqrt{\frac{1 - \chi_0^2}{p_2}}.$$

Cette méthode doit être combinée avec une autre, pour donner les deux paramètres.

C. — MÉTHODES UTILISANT UN PRISME

1° [§ 46]. — *Méthode de Kundt* (1). — a) *Corps fortement absorbants* (*métaux*). — Kundt a effectué des mesures d'indices sur divers métaux en utilisant la relation $D = (\nu_0 - 1).A$.

Nous avons vu, au § 39, que cette formule n'est correcte que si $\chi_0^2 A^2$ est négligeable devant l'unité. Les mesures de Kundt présentent l'inconvénient de ne donner que le paramètre ν_0 ; il n'est donc pas possible de vérifier l'approximation faite en utilisant les chiffres mêmes de Kundt. Si l'on désire effectuer cette vérification, il faut utiliser des chiffres donnés par d'autres expérimentateurs.

b) *Corps faiblement absorbants.* — L'utilisation de la relation $D = (\nu_0 - 1)A$ ne présente, par contre, aucune difficulté d'interprétation dans le cas où l'absorption est faible. Il suffit de se reporter au § 39.

2° [§ 47]. — *Méthode proposée pour la détermination simultanée des deux paramètres.* — a) *Principe de la méthode.* — Nous avons vu, au § 37, la relation qui donne Γ_1 en fonction de Γ_{12}, i' et r' (relation 11). Supposons normale l'incidence sur la face d'entrée. Nous avons alors :

$$r' = A \qquad \Gamma_{12} = \frac{\chi_0}{\nu_0}.$$

La relation (11) se réduit à :

$$\Gamma_1 = \Gamma_{12} \operatorname{tg} i' \tag{1}$$

et la relation (4) s'écrit, en remplaçant Γ_{12} par $\chi_0 : \nu_0$:

$$\frac{1}{\sqrt{p}} \sqrt{\frac{\nu_0^2 - \chi_0^2}{\nu_0^2 - \chi_0^2 \operatorname{tg}^2 i'}} = \frac{\sin A}{\sin i'} = \frac{1}{\sqrt{\nu_0^2 - \chi_0^2 \operatorname{tg}^2 i'}}. \tag{2}$$

Supposons (voir plus bas) que, par variation de A, nous puissions effectuer deux mesures. Nous aurons ainsi deux relations (2), dans lesquelles les quantités A_1 et A_2, i'_1 et i'_2 sont mesurables ; ces deux relations permettront donc de déterminer les deux paramètres ν_0 et χ_0.

b) La formule fondamentale de la méthode est donc :

$$\boxed{\nu_0^2 - \chi_0^2 \operatorname{tg}^2 i' = \frac{\sin^2 i'}{\sin^2 A}}$$

(1) Le principe est dû à Voigt (voir § 39). Les premières mesures sont de Kundt, d'où le nom donné à la méthode (A. KUNDT. Ueber die Brechungsexponenten der Metalle. *Wied Ann.*, **34** (1888), 469-489.

Désignons par i'_1 et i'_2, A_1 et A_2 les angles relatifs aux deux mesures, et posons pour simplifier :

$$\operatorname{tg}^2 i'_1 = a \qquad \operatorname{tg}^2 i'_2 = b \qquad \frac{\sin^2 i'_1}{\sin^2 A_1} = c \qquad \frac{\sin^2 i'_2}{\sin^2 A_2} = d.$$

Nous obtenons aisément, pour ν_0^2 et χ_0^2, les relations :

$$\chi_0^2 = \frac{c - d}{b - a} \qquad \nu_0^2 = \frac{bc - ad}{b - a}.$$

Notons que, pour i' et A petits, la formule ci-dessus se réduit bien à celle donnée au § 39*a*.

c) *Remarques sur la réalisation pratique.* — La méthode est générale et semble pouvoir s'appliquer dans tous les cas ; elle présente l'avantage de déterminer les deux paramètres.

Fig. 10.

Si le milieu absorbant est un fluide, on le place dans une cuve prismatique dont on fait varier l'angle dièdre.

Si le milieu absorbant est solide, il suffit, en principe, de prévoir deux (ou plusieurs) prismes, l'une des mesures se faisant avec les deux prismes accolés comme l'indique la figure 10.

Les difficultés expérimentales ne proviendront, vraisemblablement, que de la grandeur de l'absorption ; cela peut obliger à opérer sur des prismes de très petit angle, d'où de très faibles valeurs de i' ; les mesures deviennent alors délicates.

Mais il convient de remarquer que ces difficultés ont été rencontrées par Kundt, et cet auteur a néanmoins pu faire des mesures dans le cas le plus défavorable (métaux).

Il est possible, avec un seul prisme, de déterminer le paramètre ν_0, à l'aide de la méthode du § 39. L'utilisation de cette relation, pour les deux prismes de la méthode générale, permet une vérification.

D. — Autres méthodes

[§ 48]. — Signalons rapidement diverses méthodes utilisées pour les milieux transparents et dont la généralisation au cas des milieux absorbants ne présente pas de difficultés théoriques :

— méthode interférométrique (utilisation d'une lame plans-parallèles et raisonnements sur la vitesse de phase) ;

— méthodes utilisant la vitesse de groupe ;

— méthode du microscope (dite du duc de Chaulnes).

L'existence de l'absorption rend ces méthodes d'un intérêt pratique douteux.

Enfin il convient de signaler l'existence des méthodes électriques, qui permettent de mesurer le pouvoir inducteur spécifique K ou, pour les milieux absorbants, le paramètre p, par des mesures de

capacité. Ces méthodes sont utilisables pour les ondes relativement longues, par exemple à partir du mètre, précisément dans les cas où les méthodes de rayonnement conduiraient à des dimensions prohibitives pour l'appareillage.

Leur examen n'entre pas dans le plan du présent mémoire.

F. — Conclusion

[§ 49]. — De par la nature du problème, seules paraissent vraiment intéressantes les méthodes qui permettent la détermination simultanée des deux paramètres. Parmi celles proposées dans le présent chapitre, il semble que les méthodes les plus recommandables sont les trois suivantes :

— méthode utilisant la courbe de l'intensité réfléchie ; deux groupes de mesures à effectuer, l'un pour l'incidence normale (§ 44*a*), l'autre pour l'incidence « limite » (§ 44*c*) ;

— méthode utilisant la polarisation du faisceau réfléchi par une intersurface (§ 44*d*) ;

— méthode du prisme (§ 47).

APPENDICE

Pouvoir inducteur spécifique complexe. Examen des méthodes classiques.

A. — Définitions

1° [§ 50]. **Introduction.** — On sait que la théorie classique de la réflexion métallique consiste à utiliser les formules de Fresnel (pour la réflexion vitreuse) en introduisant un indice imaginaire.

Le but du présent appendice est de montrer que cette méthode :

— donne des résultats incorrects si elle est appliquée au calcul des paramètres de l'onde réfractée.

— donne également des résultats incorrects pour l'onde réfléchie, dans le cas général de deux milieux absorbants au contact ;

— donne des formules correctes pour l'onde réfléchie, dans le cas particulier où le premier milieu est diélectrique.

Dans ce qui suit, je généraliserai les calculs classiques (réflexion métallique et $\mu = 1$) au cas de milieux absorbants quelconques [1].

[1] Cela me permettra de donner de la théorie classique un exposé original.

C'est à dessein que j'ai renvoyé en appendice la définition de l'indice de réfraction imaginaire, afin de bien montrer que la théorie générale de la réflexion n'a aucun besoin de ce paramètre.

2° [§ 51]. **Coefficient inducteur spécifique complexe.** — La comparaison du système linéaire donné au § 7 avec le système analogue pour un milieu diélectrique (voir Mémoire sur la réflexion vitreuse) conduit au résultat bien connu : du point de vue formel, le milieu absorbant est assimilable à un milieu diélectrique parfait de pouvoir inducteur spécifique complexe :

$$K_0(p - jq).$$

Dans le cas particulier d'un conducteur parfait, ce coefficient complexe prend la forme :

$$K - j\frac{4\pi c}{\omega}.$$

La proposition est valable seulement pour des ondes sinusoïdales de pulsation ω ; le coefficient ainsi introduit dépend de l'onde, contrairement à ce qui a lieu pour le coefficient réel K.

L'introduction de ce coefficient complexe est historiquement importante ; elle sert de base à la théorie de la réflexion métallique déduite des formules de Fresnel pour la réflexion vitreuse. Il semble bien toutefois, que, comme en réflexion vitreuse totale, ici aussi une critique insuffisante de la signification des paramètres complexes ait conduit certains auteurs à des formules erronées.

Une première remarque est que, pour l'instant, l'utilisation du paramètre complexe n'a de sens que si l'on part des expressions complexes relatives aux ondes des diélectriques parfaits pour en déduire les expressions correspondantes dans les milieux absorbants. Il n'est donc pas possible de prendre les formules connues pour les diélectriques (par exemple la formule donnant la vitesse de phase) et d'y remplacer K par $K_0(p - jq)$; *a priori* cela n'a pas de sens. La méthode actuelle implique donc que l'on ait, au préalable, étudié les diélectriques en écriture complexe.

Une deuxième remarque est relative au choix du type d'onde dans le diélectrique parfait ; les résultats ne seront évidemment pas les mêmes pour une onde ordinaire ou une onde évanescente. Certes il paraît logique d'utiliser l'onde évanescente, qui est la plus générale ; mais rien ne prouve qu'en partant de l'onde la plus générale pour un diélectrique parfait nous obtenions l'onde la plus générale pour un milieu absorbant. De toutes façons, il faut avoir fait la théorie de l'onde évanescente ; or la comparaison entre cette théorie (Mémoire sur la réflexion vitreuse) et la théorie directe pour les milieux absorbants montre que les deux théories sont sensiblement

équivalentes comme exposé. Comme, une fois obtenues les formules de l'onde évanescente, il faut encore en déduire les formules pour les milieux absorbants, la méthode classique, en dépit de sa simplicité apparente, se montre plus longue que la méthode directe.

Enfin une troisième remarque est que la proposition se rapporte au cas d'un seul milieu ; elle ne justifie nullement la méthode des indices complexes.

En réalité, *le seul avantage de la notion de pouvoir inducteur complexe, c'est de permettre un énoncé imagé du fait suivant : seront équivalentes toutes les hypothèses qui aboutissent au système linéaire du* § 7. Nous pourrions donc poser comme postulat du présent mémoire : utilisation du système linéaire du § 6 du Mémoire sur la réflexion vitreuse avec un pouvoir inducteur complexe. *Mais ce nouveau système linéaire, il faut en étudier les conséquences.*

On peut être tenté d'aller plus vite, de vouloir déduire immédiatement les propriétés et équations pour les milieux absorbants des propriétés et équations correspondantes pour les milieux transparents. Mais il ne s'agit pas ici d'un simple changement de lettres ; nous avons une substitution symbolique qu'il convient de manier avec précaution.

3° [§ 52]. **Indice de réfraction complexe.** — Nous appelons ainsi, conformément à l'usage, le nombre complexe obtenu en remplaçant dans l'expression $\sqrt{K_1\mu_1}$ de l'indice de chaque diélectrique (supposé parfait), K_1 par le coefficient complexe $K_0(p_1 - jq_1)$. Désignant cet indice complexe par $\mathcal{N}$, il vient :

$$\mathcal{N}^2 = \mu \frac{p_2 - jq_2}{p_1 - jq_1} .$$

Posons :

$$\mathcal{N}^2 = (\nu_0 - j\chi_0)^2 = \nu_0^2 - \chi_0^2 - 2j\nu_0\chi_0$$

ν_0 et χ_0 étant des nombres réels. Il vient :

$$\nu_0^2 - \chi_0^2 = \mu \frac{p_1p_2 + q_1q_2}{p_1^2 + q_1^2} \qquad 2\nu_0\chi_0 = \mu \frac{p_1q_2 - p_2q_1}{p_1^2 + q_1^2} .$$

Dans le cas où le premier milieu est diélectrique parfait, nous avons :

$$\nu_0^2 - \chi_0^2 = p\mu \qquad 2\nu_0\chi_0 = \mu \frac{q_2}{p_1} = p\mu \frac{q_2}{p_2} .$$

Je rappelle (voir § 8*c*) que p peut devenir négatif, et que par suite les valeurs relatives de ν_0 et χ_0 sont quelconques, contrairement à ce qui se passe dans les formules classiques de la réflexion métallique.

B. — Cas d'une intersurface

1° [§ 53]. — **Calcul de l'onde réfléchie lorsque le premier milieu est un diélectrique parfait.** — a) *Adaptation des formules de Cauchy à la théorie électromagnétique.* — L'idée de la théorie classique, due à Cauchy, est d'utiliser les formules de Fresnel en introduisant un indice complexe. Nous allons appliquer cette méthode que rien, *a priori*, ne justifie, aux formules de Fresnel généralisées (μ quelconque) et comparerons ensuite les résultats avec ceux obtenus par la méthode directe.

Raisonnons par exemple sur l'onde principale 1, c'est-à-dire partons de l'expression :

$$a = \frac{\mu \cos i - \sqrt{K\mu - \sin^2 i}}{\mu \cos i + \sqrt{K\mu - \sin^2 i}}$$

(voir Mémoire sur la réflexion vitreuse).

Nous remplaçons $K = K_2/K_1$ par le coefficient complexe :

$$p\left(1 - j\,\frac{q_2}{p_2}\right).$$

L'imaginaire a, ainsi obtenue, aura son numérateur et son dénominateur de la forme :

$$\sqrt{\alpha + j\beta} + \gamma = X + jY$$

les lettres α, β, γ ayant des significations provisoires.

Posons :

$$\sqrt{\alpha + j\beta} = x + jy$$

d'où :

$$x^2 = \frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{2} \qquad y^2 = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{2}$$

avec :

$$\alpha = p\mu - \sin^2 i \qquad \beta = -\mu p\,\frac{q_2}{p_2}$$

$$\alpha^2 + \beta^2 = (p\mu - \sin^2 i)^2 + 4B$$

en utilisant la notation B du § 13.

Il vient alors, d'après le § 19*b* :

$$2x^2 = \alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} = 2\nu^2$$

$$2y^2 = -\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} + 2\chi^2$$

et donc :

$$x = \pm \nu \qquad y = \pm \chi.$$

Le dénominateur de a s'écrit donc :

$$X + jY = \gamma + x + jy = \mu \cos i + \nu - j\chi$$

et une expression analogue pour le numérateur.

Nous avons donc, pour l'onde 1 :

$$a_1 = \frac{\mu \cos i - \nu + j\chi}{\mu \cos i + \nu - j\chi}.$$

Le choix des signes devant ν et χ s'effectue en considérant le cas particulier des formules de Fresnel, pour $\mu = 1$.

Un calcul analogue donnerait, pour l'onde 2 :

$$a_2 = \frac{p\left(1 - j\frac{q_2}{p_2}\right)\cos i - \nu + j\chi}{p\left(1 - j\frac{q_2}{p_2}\right)\cos i + \nu - j\chi}.$$

b) *Comparaison avec la théorie directe.* — Il suffit de se reporter aux § 19-20 pour voir que les deux théories conduisent au même résultat, pour le cas particulier envisagé. Pour le cas particulier envisagé, le procédé de calcul est donc justifié *a posteriori*.

2° [§ 54]. **Calcul de l'onde réfléchie dans le cas général de deux milieux absorbants.** — La généralisation de la méthode de Cauchy au cas où le premier milieu est lui aussi absorbant conduit à remplacer le paramètre réel K par le coefficient complexe :

$$\frac{p_2 - jq_2}{p_1 - jq_1}.$$

Effectuons les calculs pour l'onde 1, en utilisant les notations du § 53*a*. Nous obtenons ici :

$$\alpha = \frac{\mu}{p_1^2 + q_1^2}(p_2p_1 + q_2q_1) - \sin^2 i \qquad \beta = \frac{\mu}{p_1^2 + q_1^2}(p_2q_1 - p_1q_2)$$

La suite des calculs fournit des expressions différentes de celles du § 26.

3° [§ 55]. **Calcul de l'onde réfractée lorsque le premier milieu est un diélectrique parfait.** — a) *Calcul pour les vecteurs magnétiques.* — Pour l'onde 1, nous partons de l'expression démontrée dans le Mémoire sur la réflexion vitreuse :

$$b_M = \frac{2\sqrt{K\mu}\cos i}{\mu \cos i + \sqrt{K\mu - \sin^2 i}}.$$

Le dénominateur nous donnera le même résultat qu'au § 53. Le numérateur peut s'écrire, après remplacement de K par :

$$p\left(1-j\,\frac{q_2}{p_2}\right)$$

sous la forme :

$$2\sqrt{\alpha+j\beta}\cos i = 2(x+jy)\cos i$$

avec :

$$\alpha = p\mu \qquad \beta = -p\mu\,\frac{q_2}{p_2}$$

$$\alpha^2+\beta^2 = p^2\mu^2\left(1+\frac{q_2^2}{p_2^2}\right) = \nu_0^2+\chi_0^2.$$

D'où :

$$x^2 = \nu_0^2 \qquad y^2 = \chi_0^2$$

et enfin :

$$\varpi_{2M} = 2\cos i\,\frac{\nu_0 - j\chi_0}{\mu\cos i + \nu - j\chi}.$$

L'expression du numérateur est d'ailleurs évidente puisque $\sqrt{K\mu}$ est l'indice.

Pour l'onde 2, nous obtiendrions de façon analogue :

$$\varpi'_{2M} = \frac{2\cos i\, p\left(1-j\,\frac{q_2}{p_2}\right)}{p\left(1-j\,\frac{q_2}{p_2}\right)\cos i + \nu - j\chi}$$

en partant de l'expression de b' donnée dans le Mémoire sur la réflexion vitreuse.

b) *Vecteurs électriques.* — Nous obtenons :

$$\varpi_{2E} = \frac{2\mu\cos i}{\mu\cos i + \nu - j\chi}$$

$$\varpi'_{2E} = \frac{2\cos i(\nu_0 - j\chi_0)}{p\left(1-j\,\frac{q_2}{p_2}\right)\cos i + \nu - j\chi}.$$

c) *Comparaison avec la théorie directe.* — Les résultats des deux théories sont différents pour ϖ_{2M} et ϖ'_{2E}, sauf dans le cas particulier de l'incidence normale, comme il était d'ailleurs à prévoir d'après ce que nous avons vu dans le cas particulier de la réflexion totale vitreuse. Ils sont identiques pour ϖ_{2E} et ϖ'_{2M}. Pour effectuer la comparaison, il suffit de se reporter au § 24.

C. — Théorie des lames

1° [§ 56]. **Théorie dite de Cauchy** [1]. — a) *Bref exposé de la théorie.* — La théorie de la réflexion vitreuse de Fresnel donne, pour le rapport des amplitudes des vibrations principales réfractées (2 sur 1) :

$$\frac{b'_1}{b_1} = \frac{1}{\cos(i-2)}$$

en supposant pour simplifier $\mu = 1$.

Pour une lame, *et sans tenir compte des réflexions multiples*, nous avons :

$$\frac{b'_2}{b_2} = \frac{1}{\cos^2(i-r)}.$$

La méthode de Cauchy consiste, comme nous l'avons vu plus haut, à utiliser les formules de Fresnel en remplaçant l'angle de réfraction r par un angle imaginaire défini par :

$$(\nu_0 - j\chi_0)\sin\rho = \sin i$$

d'où :

$$(\nu_0 - j\chi_0)\cos\rho = \nu - j\chi.$$

Nous avons :

$$\cos(i-\rho) = \cos i\cos\rho + \sin i\sin\rho = \frac{\nu\cos i + \sin^2 i - j\chi\cos i}{\nu_0 - j\chi_0}.$$

Le module de $b' : b$ est l'inverse du carré du module de $\cos(i-\rho)$, d'où :

$$\left|\frac{b'}{b}\right| = \frac{\nu_0^2 + \chi_0^2}{(\nu\cos i + \sin^2 i)^2 + \chi^2\cos^2 i}.$$

b) *Critique de la théorie.* — Ce qui précède suffit pour montrer la nature de cette théorie. Elle appartient au groupe des théories « divinatoires », inspirées par la méthode de Fresnel. C'est un procédé de calcul, non une théorie physique. De plus, on a supposé que les réflexions multiples avaient un effet négligeable.

2° [§ 57]. **Théorie plus générale.** — Il est facile d'imaginer une théorie générale tenant compte des réflexions multiples et utilisant la méthode de Cauchy. Pour cela, il suffit d'utiliser la formule classique des lames en réflexion vitreuse non totale. Je n'insiste pas puisque, pour le cas particulier étudié dans le Mémoire sur la

(1) Von P. Drude. Durchgang des Lichtes und Reflexion an einer planparallelen Metallplate. *Handbuch der Physik*, 6 (1904) ; Bouasse. *Op. cit.*

réflexion vitreuse, ce genre de théorie et la théorie directe que je propose conduisent à des résultats différents. Cela est vrai *a fortiori* pour le cas général.

Il semble bien d'ailleurs que l'application brutale de la méthode de Cauchy soit abandonnée en ce qui concerne le calcul des lames.

Les auteurs qui se sont occupés récemment de la question (¹) utilisent une méthode mixte : emploi de l'indice complexe pour une intersurface, raisonnement direct pour appliquer les résultats obtenus à deux intersurfaces. Faut-il voir là une obscure défiance à l'égard des procédés classiques ?

(¹) Je citerai, par exemple, Cau, Rouard, Perrot, Cabrera, Fosterling, ...

OBSERVATIONS SUR LA NOTION DE L'ENTROPIE ET SUR QUELQUES FORMULES QUI EN DÉCOULENT, CONCERNANT L'ÉNERGIE INTERNE

Par Kyrille POPOFF (Sofia)

Dans la première partie de ce mémoire nous tâchons de délimiter la partie purement mathématique de la partie physique de la notion de l'entropie et d'approfondir et élargir les résultats de C. Carathéodory. Dans la seconde partie nous établissons quelques formules concernant les différences $u(t_2, v_2) - u(t_1, v_1)$ et $u(t_2, p_2) - u(t_1, p_1)$ de l'énergie interne d'une masse homogène, formules analogues aux formules de Kirchhoff et que nous pensons nouvelles.

I. — Soit u l'énergie interne, v le volume, t la température absolue et p la pression de l'unité d'une masse homogène. D'après le premier principe de la thermodynamique on a pour chaque transformation réversible adiabatique :

$$du + pdv = 0. \tag{1}$$

En choisissant la température t et le volume v comme variables indépendantes, déterminant l'état du corps, l'équation (t) prend la forme :

$$du + pdv = \frac{\partial u(t, v)}{\partial t} dt + \left(\frac{\partial u(t,v)}{\partial v} + p\right)dv = 0. \tag{2}$$

Soit μ un facteur intégrant de (2). L'expression :

$$ds = \mu\left[\frac{\partial u}{\partial t} dt + \left(\frac{\partial u}{\partial v} + p\right)dv\right] \tag{3}$$

est une différentielle totale d'une fonction $s(t, v)$ de t et de v — l'entropie suivant Clausius.

Nous allons montrer d'abord qu'on peut choisir pour μ une fonc-

tion de t uniquement, la même quelle que soit la nature chimique et l'état physique du corps, qu'avec la fonction μ, ainsi choisie, la fonction $s(t, v)$ est une fonction univalente dans tout domaine D, pris dans le plan des variables t, v et compatible avec l'équation $R(p, t, v) = 0$ de l'état du corps, reliant les variables t. p, v. Nous montrons ensuite que tout autre facteur intégrant dépend des fonctions $u(t, v)$ et $R(t, p, v)$ et nous établissons la forme analytique de ce facteur.

Pour que $s(t, v)$ soit une fonction à une détermination unique il faut que l'intégrale de ds, prise sur n'importe quelle ligne fermée dans le domaine D, soit nulle. Soit (ABCDA) une telle ligne et R le domaine limité par elle. On aura, d'après une formule de Rimann, permettant de ramener une intégrale de ligne à une intégrale double :

$$(4)\begin{cases} \displaystyle\int_{(ABCDA)} ds = \int_{A(BCD)A} \left\{ \mu \left(\frac{\partial u}{\partial v} + p \right) dv + \mu \frac{\partial u}{\partial t}\, dt \right\} \\ \displaystyle\qquad = \iint_{(R)} \left\{ - \frac{\partial}{\partial v} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial v} + p \right) \right] \right\} dt dv \\ \displaystyle\qquad = \iint_{(R)} \left[\mu \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \mu}{\partial t} \left(\frac{\partial u}{\partial v} + p \right) - \frac{\partial \mu}{\partial v} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} \right] dt dv = 0. \end{cases}$$

Pour que l'intégrale double soit nulle, quel que soit le contour fermé (ABCDA), il faut et il suffit que la somme sous le signe de l'intégrale double soit nulle partout dans le domaine (R) ou bien que l'ensemble des points (t, v) où cela n'arrive pas soit de mesure nulle. Dans le cas où cette somme peut devenir infinie des conditions supplémentaires seront nécessaires. N'est-on pas exposé à se trouver dans ce dernier cas, les liquides parfaits étant incompressibles sous pression, leur coefficient thermique de dilatation n'étant pas négligeable? Ainsi, par exemple, dans le cas de l'eau, chauffée à volume constant, la pression augmente de 5 atmosphères par 1° C. dans les températures moyennes entre 0° et 50° C. et de 17 atmosphères dans les températures entre 90° et 100° C.

Pour arriver à résoudre la difficulté nous considérons un système de deux corps homogènes en communication thermique, soumis à des transformations réversibles adiabatiques, vérifiant par conséquent l'équation :

$$du_1 + du_2 + p_1 dv_1 + p_2 dv_2 = 0. \tag{5}$$

En choisissant la température commune t et les volumes v_1 et v_2, pour les variables déterminant l'état du système, cette dernière équation prend la forme :

$$P dt + Q dv_1 + R dv_2 = 0, \tag{6}$$

où :

$$(7)\qquad \begin{cases} P = \dfrac{\partial u_1(t, v_1)}{\partial t} + \dfrac{\partial u_2(t, v_2)}{\partial t}, \\ Q = \dfrac{\partial u_1(t, v_1)}{\partial v_1} + p_1, \\ R = \dfrac{\partial u_2(t, v_2)}{\partial v_2} + p_2. \end{cases}$$

En poursuivant l'état du système dans ses transformations adiabatiques réversibles, le point de coordonnées (t, v_1, v_2) dans l'espace à trois dimensions décrira des lignes gauches dont le lieu géométrique sera la surface qu'on obtient en écrivant que l'équation (6) admet une solution. Pour qu'une telle solution existe il faut et il suffit qu'on ait :

$$(8)\qquad P\left(\frac{\partial Q}{\partial v_2} - \frac{\partial R}{\partial v_1}\right) + Q\left(\frac{\partial R}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial v_2}\right) + R\left(\frac{\partial P}{\partial v_1} - \frac{\partial Q}{\partial t}\right) = 0.$$

En tenant compte de (7) et de ce que Q dépend de t et de v_1 uniquement et R de t et de v_2, on aura :

$$\frac{\partial Q}{\partial v_2} = 0, \qquad \frac{\partial R}{\partial v_1} = 0,$$

et l'équation (8) devient :

$$\left(\frac{\partial u_1(t, v_1)}{\partial v_1} + p_1\right)\frac{\partial p_2}{\partial t} - \left(\frac{\partial u_2(t, v_2)}{\partial v_2} + p_2\right)\frac{\partial p_1}{\partial t} = 0,$$

qu'on peut l'écrire sous la forme :

$$(9)\qquad \frac{\dfrac{\partial u_1}{\partial v_1} + p^1}{\dfrac{\partial p_1}{\partial t}} = \frac{\dfrac{\partial u_2}{\partial v_2} + p_2}{\dfrac{\partial p_2}{\partial t}} = k.$$

Les composants du système étant quelconques, on voit que k est indépendant de la nature chimique et de l'état physique des corps et ne dépend que de la température. C'est une fonction universelle $k(t)$. Pour avoir quelques indications sur sa nature analytique il n'y a qu'à considérer des corps physiques de propriétés bien connues. Dans le cas des gaz la dérivée $\frac{\partial p}{\partial t}$ étant finie et différente de zéro, la fonction $k(t)$ est finie et différente de zéro.

Les équations (9) peuvent être mises sous la forme :

$$(10)\qquad \frac{\partial u_i(t, v_i)}{\partial v_i} + p_i(t, v_i) = k(t)\frac{\partial p_i}{\partial t}, \qquad i = 1, 2,$$

ou bien sous la forme :

$$(11)\qquad \frac{\partial u_i}{\partial v_i} - k(t)\frac{\partial p_i}{\partial t} = -p_i,$$

c'est qui permet de mettre la somme sous l'intégrale (4) sous la forme :

$$(12)\qquad \left(\frac{\partial u(t, v)}{\partial v} + p\right)\left(\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\mu}{k(t)}\right) - \frac{\partial \mu}{\partial v}\frac{\partial u(t, v)}{\partial t}.$$

Cette somme ne sera pas infinie si la fonction μ et ses dérivées partielles restent finies. Nous allons montrer que la fonction μ peut être choisie de façon que cette somme, figurant sous l'intégrale double, devient nulle. En effet, en substituant à $\frac{\partial u}{\partial v} + p$ sa valeur $k(t)\frac{\partial p}{\partial t}$, obtenue par (11), on aura pour déterminer μ l'équation :

$$(13)\qquad \frac{\partial \mu}{\partial t} k(t).\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial \mu}{\partial v}\frac{\partial u}{\partial t} = -\mu\frac{\partial p}{\partial t}.$$

Cette équation aux dérivées partielles en μ est équivalente au système d'équations différentielles ordinaires :

$$(13\ bis)\qquad \frac{dt}{k(t)\frac{\partial p}{\partial t}} = \frac{dv}{-\frac{\partial u}{\partial t}} = \frac{d\mu}{-\mu\frac{\partial p}{\partial t}}$$

admettant une intégrale première, définie par :

$$(14)\qquad \frac{dt}{k(t)\frac{\partial p}{\partial t}} = \frac{d\mu}{-\mu\frac{\partial p}{\partial t}},$$

ce qui donne :

$$(15)\qquad \mu = e^{-\int\frac{dt}{k(t)}} = \mu(t).$$

On voit ainsi que μ de même que $k(t)$ est indépendant de la nature chimique et de l'état physique du corps. C'est une fonction de t seulement.

Revenons à la formule (10). Dans le cas d'un gaz idéal on a d'après les expériences de Joule et Thompson $\frac{\partial u}{\partial v} = 0$. On a d'autre part $p = \frac{Rt}{v}$ et par conséquent :

$$k(t) = \frac{p}{\frac{\partial p}{\partial t}} = t,$$

d'où :

$$(15\ bis)\qquad \mu = e^{-\int\frac{dt}{t}} = \frac{1}{t}.$$

Avec cette valeur de μ la formule (10) devient :

$$(10\ bis)\qquad \frac{\partial u}{\partial v} + p = t\frac{\partial p}{\partial t}.$$

C'est la formule connue de Joule-Thompson, qu'on écrit ordinairement sous la forme :

$$a = t\frac{\partial p}{\partial t}.$$

Revenons au système (13 *bis*). Soient :

$$\varphi_1(\mu, t, v) = C_1, \qquad \varphi_2(\mu, t, v) = C_2$$

deux intégrales premières de ce système. La solution la plus générale de l'équation aux dérivées partielles (13) sera donnée par :

$$\Phi(\varphi_1, \varphi_2) = 0,$$

où Φ est une fonction arbitraire de φ_1 et de φ_2. D'ici l'on tire μ en fonction de t et de v. Mais le facteur intégrant ainsi trouvé n'est pas indépendant de la nature chimique et de l'état physique du corps. En effet on peut prendre pour φ_1 l'intégrale première déjà trouvée (15 *bis*) :

$$\mu t = C_1.$$

Une autre intégrale première sera donnée par :

$$\frac{dt}{k(t)\frac{\partial p(t, v)}{\partial t}} = \frac{dv}{-\frac{\partial u(t, v)}{\partial t}},$$

d'où l'on tire :

$$\varphi_2(t, v) = C_2.$$

Cette intégrale dépendant de la fonction $u(t, v)$ ainsi que de l'expression de p en fonction de t et de v, dépend de la nature chimique et de l'état physique du corps.

Dans le cas le plus général on aura ainsi :

$$\mu t = \Phi[\varphi_2(t, v)],$$

où Φ est une fonction arbitraire de φ_2. Dans le cas particulier où Φ se réduit à 1, l'on aura $\mu = \frac{1}{t}$, le facteur dont on forme ordinairement l'expression de l'entropie.

Examinons de près l'expression de l'entropie formée avec le facteur intégrant :

$$\mu = \frac{\Phi(t, v)}{t}.$$

En désignant par S l'entropie formée avec ce facteur et avec s l'entropie formée avec le facteur intégrant $\frac{1}{t}$, l'on aura :

$$dS = \frac{\Phi(t, v)}{t}[du + pdv] = \Phi(t, v)ds,$$

d'où :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \Phi \frac{\partial s}{\partial t}, \qquad \frac{\partial S}{\partial v} = \Phi \frac{\partial s}{\partial v}$$

et par conséquent :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} \cdot \frac{\partial s}{\partial t} - \frac{\partial \Phi}{\partial v} \frac{\partial s}{\partial v} = 0.$$

Cette équation aux dérivées partielles en Φ est équivalente à l'équation :

$$\frac{dv}{\frac{\partial s}{\partial t}} = -\frac{dt}{\frac{\partial s}{\partial v}},$$

admettant l'intégrale première :

$$s(t, v) = \text{Const.}$$

Par conséquent on obtient pour $\Phi(t, v) = \pi[s(t, v)]$, où π est une fonction arbitraire de $s(t, v)$.

Ainsi dans le cas le plus général on a pour l'expression de l'entropie :

$$dS = \pi(s) ds.$$

Dans le cas d'un système de n corps homogènes on aura encore :

$$dS = \sum_{i=1}^{n} dS_i,$$

où dS est une différentielle totale d'une fonction S des variables v_i, t_i.

II. — Revenons à la formule (4).

$$(4\ bis) \qquad \iint_{(R)} \left[\mu \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \mu}{\partial t}\left(\frac{\partial u}{\partial v} + p\right) - \frac{\partial \mu}{\partial v} \frac{\partial u}{\partial t}\right] dt.dv = 0,$$

formée avec $\mu = \frac{1}{t}$, et où nous avons gardé la dérivée $\frac{\partial \mu}{\partial v}$, qui est nulle, par raison de symétrie.

On a quel que soit le corps :

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \iint_{(R)} \mu \frac{\partial p}{\partial t}\, dt dv &= \int_{v_1}^{v_2} dv \int_{t_1}^{t_2} \mu \frac{\partial p}{\partial t}\, dt \\ &= \int_{v_1}^{v_2} [\mu(t_2)p(t_2, v) - \mu(t_1)p(t_1, v)] dv - \iint_{(R)} p \frac{\partial \mu}{\partial t}\, dt dv \\ &= -\int_{(ABCDA)} \mu(t)p(t, v) dv - \iint_{(R)} p \frac{\partial \mu}{\partial t}\, dt dv, \end{aligned} \right.$$

où $t_1 = \varphi_1(v)$ et $t_2 = \varphi_2(v)$ sont les valeurs de t sur le contour (ABCDA) correspondant à une valeur donnée de v entre les valeurs extrêmes v_1 et v_2 de v sur le contour. Avec cela l'équation (4 *bis*) devient :

$$(19) \qquad \int_{(ABCDA)} \mu(t)p(t, v)dv = \iint_{(R)} \left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \cdot \frac{\partial u}{\partial v} - \frac{\partial \mu}{\partial v} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} \right) dt dv.$$

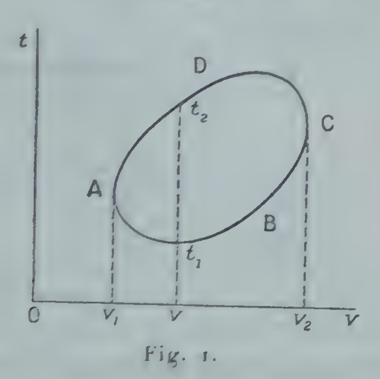


Fig. 1.

C'est une formule fondamentale où $\mu = \frac{1}{t}$. Faisons dans l'intégrale double le changement de variables :

$$\mu = \frac{1}{t}, \qquad u = u(t, v).$$

Au contour (ABCDA) dans le plan (t, v) correspond dans le plan (μ, u) le contour $(abcda)$ dont l'aire est donnée par l'intégrale double :

$$\sigma_1 = \iint_{(R_1)} d\mu du,$$

prise dans le domaine (R_1), transformé du domaine (R) par le changement de variables ci-dessus. Mais la valeur de cette intégrale est, comme on le sait :

$$\iint_{(R_1)} d\mu du = \iint_{(R)} \left| \frac{\partial \mu}{\partial t} \cdot \frac{\partial u}{\partial v} - \frac{\partial u}{\partial v} \frac{\partial u}{\partial t} \right| dt dv,$$

et par conséquent l'on aura :

$$(20) \qquad \int_{(ABCDA)} \mu(t)p(t, v)dv = \iint_{(R_1)} d\mu du = \sigma_1$$

au signe près.

Considérons quelques conséquences de cette formule. Soit $(abcda)$ un rectangle dans le plan des (μ, u). A ce contour correspond dans le

plan des (t, v) le contour (ABCDA). Avec ce choix du contour $(abcda)$ on a :

$$\sigma_1 = (u_2 - u_1)\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)$$

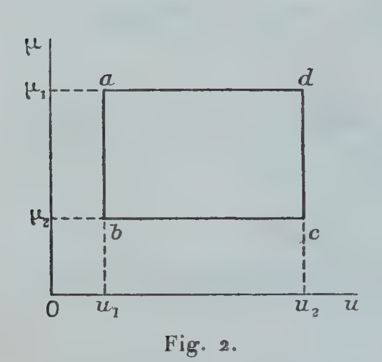


Fig. 2.

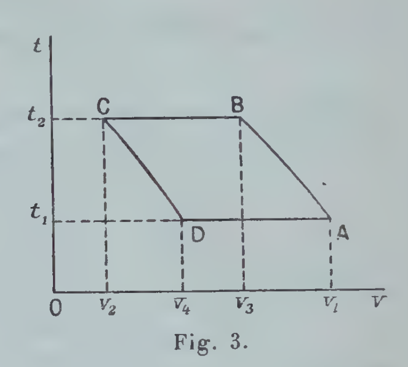


Fig. 3.

et par conséquent on aura pour la différence de l'énergie interne :

$$(21) \qquad u(t_2, v_2) - u(t_1, v_1) = \frac{t_1 t_2}{t_1 - t_2} \int_{(\mathrm{ABCDA})} \frac{p(t, v)}{t}\, dv.$$

Pour fixer le signe devant l'intégrale double nous avons eu recours à la formule :

$$\int\int_{(\mathrm{R})} \frac{d\mu}{dt} \frac{\partial u(t, v)}{\partial v}\, dt dv = -\int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{t^2} \left[u(\varphi_1(t), t) - u(\varphi_2(t), t)\right] dt,$$

où $\varphi_1(t)$ et $\varphi_2(t)$ sont les valeurs de v sur les arcs (AB) et (CD). En désignant par τ une valeur moyenne de t entre t_1 et t_2 on aura :

$$\int\int_{(\mathrm{R})} \frac{d\mu}{dt} \frac{\partial u(t, v)}{\partial v}\, dt dv = \left[u(\tau, \varphi_1(\tau)) - u(\tau, \varphi_2(\tau))\right]\left(\frac{1}{t_2} - \frac{1}{t_1}\right)$$

ce que justifie le choix du signe fait dans la formule (21).

Il est intéressant de comparer la formule (21) à la formule de Kirchhoff :

$$u(t_2, v_2) - u(t_1, v_1) = \int_{t_1}^{t_2} (\mathrm{C}_v)_1\, dt + t_2^2 \int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p}{t_2}\right) dv$$

que nous empruntons au *Cours de Physique*, t. III, de Chvolson. Dans la formule de Kirchhoff sous le signe d'intégrale figure la dérivée $\frac{\partial p}{\partial t}$ à volume constant. Les liquides étant presque incompressibles, la valeur de la seconde intégrale ne peut pas être calculée avec une grande précision. D'autre part on a sous la pre-

mière intégrale la quantité C_v qui n'est autre que la dérivée $\frac{\partial u(t, v)}{\partial t}$. Au fond dans la formule de Kirchhoff on a une équation intégro-différentielle, dont la solution analytique, autant que je sache, n'est pas donnée. Dans le cas de la formule (21) la difficulté est d'une autre nature. Ici ce sont les équations des arcs (AB) et (CD) du contour (ABCDA) qui dépendent de la fonction à déterminer $u(t, v)$. Ainsi, par exemple, l'équation de l'arc (AB) est donnée par $u(t, v) = u_1$, où u_1 est une constante égale à $u(t_1, v_1)$. On arrive à tracer cet arc point par point au moyen de la relation :

$$\Delta v = -\frac{\frac{\partial u}{\partial t}}{\frac{\partial u}{\partial v}} \Delta t = \frac{C_v}{p - t\frac{\partial p}{\partial t}} \Delta t. \tag{22}$$

Le contour (ABCDA) étant ainsi tracé, le calcul de l'intégrale linéaire ne présente plus de difficultés.

Ici une autre observation s'impose. La transformation de l'intégrale double suppose que le déterminant Jacobien $\left(\frac{\partial \mu}{dt}\frac{\partial u}{\partial v} - \frac{\partial \mu}{\partial v} \cdot \frac{\partial u}{\partial t}\right)$ est différent de zéro. Or dans le cas d'un gaz idéal il est nul et par conséquent la formule (20) n'est plus valable. Ainsi on voit que la formule (21) et la formule de Kerchhoff se complètent. Celle-ci donne des résultats insuffisants dans le cas des liquides parfaits et celle-là dans le cas des gaz.

Soit v_3 la valeur de v correspondant au point B et v_4 sa valeur correspondante au point D (fig. 3). Le long du côté (BC) l'on a :

$$\int_{(BC)} \frac{p(t, v)}{t} dv = \frac{1}{t_2} \int_{v_3}^{v_2} p(t_2, v) dv$$

et le long du côté (DA) :

$$\int_{(DA)} \frac{p(t, v)}{t} dv = \frac{1}{t_1} \int_{v_4}^{v_1} p(t, v) dv.$$

Les valeurs de ces intégrales peuvent être calculées avec la précision voulue en prenant $\Delta t = \frac{t_2 - t_1}{n}$ et donnant à n des valeurs suffisamment grandes. Avec une approximation souvent suffisante on peut mettre :

$$\int_{(AB)} \frac{p(t, v)}{t} dv = \frac{1}{\tau} \int_{v_1}^{v_3} p(\tau, v) dv$$

et :

$$\int_{(CD)} \frac{p(t, v)}{t} dv = \frac{1}{\tau} \int_{v_2}^{v_4} (p(\tau, v) dv$$

avec :

$$\tau = \frac{t_1 + t_2}{2} .$$

On obtient une autre expression de la différence $u(t_2, v_2) - u(t_1, v_1)$ de la manière suivante : de la formule (10 *bis*) on obtient en intégrant entre des limites v_i et v_k :

$$u(v_k, t) - v(v_i, t) = \int_{v_i}^{v_k} \left[t \frac{\partial p(t, v)}{\partial t} - p(t, v) \right] dv$$

d'où :

$$u(v_4, t_1) - u(v_1, t_1) = \int_{v_1}^{v_4} \left[t_1 \frac{\partial p(t_1, v)}{\partial t_1} - p(t_1, v) \right] dv,$$

$$u(v_2, t_2) - u(v_3, t_2) = \int_{v_3}^{v_2} \left[t_2 \frac{\partial p(t_2, v)}{\partial t_2} - p(t_2, v) \right] dv$$

où v_3 et v_4 sont les valeurs, déjà calculées, de v, correspondant aux points B et D. On a par conséquent :

(24) $$u(v_2, t_2) = u(v_4, t_1), \qquad u(v_3, t_2) = u(v_1, t_1).$$

En tenant compte de ces égalités, on obtient :

(25) $$\left\{ \begin{aligned} & u(v_2, t_2) - u(v_1, t_1) \\ & \quad = \int_{v_1}^{v_4} \left[t_1 \frac{\partial p(t_1, v)}{\partial t_1} - p(t_1, v) \right] dv = t_1^2 \int_{v_1}^{v_4} \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\frac{p(t_1, v)}{\partial t_1} \right) dv \\ & \quad = \int_{v_3}^{v_2} \left[t_2 \frac{\partial p(t_2, v)}{\partial t_2} - p(t_2, v) \right] dv = t_2^2 \int_{v_3}^{v_2} \frac{\partial}{\partial t_2} \left(\frac{p'(t_2, v)}{t_2} \right) dv. \end{aligned} \right.$$

III. — Des formules analogues à celles que nous venons d'obtenir en choisissant t et v comme variables déterminant l'état du corps, peuvent être établies en choisissant t et p dans le même but. De l'équation :

(26) $$ds = \mu(t)(du + pdv)$$

où $\mu = \frac{1}{t}$ on obtient :

(27) $$ds = \mu(t) \left[\left(\frac{\partial u}{\partial p} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) dp + \left(\frac{\partial u}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial t} \right) dt \right].$$

L'intégrale de ds, prise sur un contour fermé (ABCDA) du plan des variables (t, p), compatible avec l'équation d'état $R(t, p, v) = 0$, devant être nulle, on aura d'après la formule de Riemann :

(28) $$\left\{ \begin{aligned} & \int_{(ABCDA)} \mu \left(\frac{\partial u}{\partial p} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) dp + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial t} \right) dt \\ & \quad = \iint_{(R)} \left\{ - \frac{\partial}{\partial p} \mu \left(\frac{\partial u}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \mu \left(\frac{\partial u}{\partial p} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) \right\} dt dp = 0. \end{aligned} \right.$$

En effectuant les différentiations indiquées sous l'intégrale double, on obtient :

$$(29) \qquad \iint_{(R)}\left(-\frac{\partial\mu}{\partial p}\frac{\partial u}{\partial t}+\frac{\partial\mu}{\partial t}\cdot\frac{\partial u}{\partial p}-\mu\frac{\partial v}{\partial t}+\frac{\partial\mu}{\partial t}\,p\,\frac{\partial v}{\partial p}\right)dtdp=0,$$

où nous avons laissé figurer, par raison de symétrie, la dérive $\frac{\partial\mu}{\partial p}$ qui est nulle.

Pour que cette intégrale soit nulle, quel que soit le domaine (R) compatible avec l'équation d'état, la somme sous l'intégrale double doit être nulle, ce qui donne :

$$(30) \qquad \frac{\partial u}{\partial p}+p\,\frac{\partial v}{\partial p}=-t\,\frac{\partial v}{\partial t}\cdot$$

Considérons l'intégrale double des deux derniers termes de (29) :

$$\iint_{(R)}\left(p\,\frac{p\mu}{dt}\,\frac{\partial v}{\partial p}-\mu\frac{\partial v}{\partial t}\right)dtdp.$$

L'on a :

$$(31) \quad \left\{\begin{aligned} &\iint_{(R)}\mu\,\frac{\partial v}{\partial t}\,dtdp=\int_{P1}^{P2}dp\int_{t_1}^{t_2}\mu\,\frac{\partial v}{\partial t}\,dt\\ &=\int_{P1}^{P2}[\mu(t_2)v(t_2,p)-\mu(t_1)v(t_1,p)]dp-\iint_{R)}\frac{d\mu}{dt}\,v(t,p)dtdp\\ &=-\int_{(ABCDA)}\mu(t)v(t,p)dp-\iint_{R)}\frac{\partial\mu}{dt}\,v(t,v)dtdp.\end{aligned}\right.$$

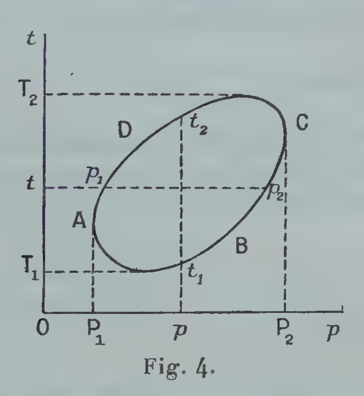


Fig. 4.

D'autre part l'on a :

$$(32) \quad \left\{\begin{aligned} &\iint_{(R)}\frac{d\mu}{dt}\,v(t,p)dtdp=\int_{T1}^{T2}\frac{d\mu}{dt}\,t_d\int_{p1}^{p2}v(t,p)dp\\ &=\int_{T1}^{T2}\frac{d\mu}{dt}\,[v(t,p_2)p_2-v(t,p_1)p_1]dt-\iint_{(R)}\frac{d\mu}{dt}\,p\,\frac{\partial v(t,p)}{\partial p}\,dtdp\\ &=\int_{(ABCDA)}\frac{d\mu}{dt}\,v(t,p)pdt-\iint_{(R)}\frac{d\mu}{dt}\,p\,\frac{\partial v}{\partial p}\,dtdp\end{aligned}\right.$$

Avec cela on aura :

$$(33)\quad \left\{ \begin{aligned} &\iint_{(R)}\left(p\frac{d\mu}{dt}\frac{\partial v}{\partial p}-\mu\frac{\partial v}{\partial t}\right)dtdp \\ &\qquad =\int_{(ABCDA)}\mu(t)v(t,\,p)dp+\int_{(ABCDA)}\frac{d\mu}{dt}v(t,\,p)pdt \end{aligned}\right.$$

et l'équation (29) devient :

$$(34)\quad \left\{ \begin{aligned} &\iint_{(R)}\left(\frac{\partial\mu}{\partial t}\cdot\frac{\partial u}{\partial p}-\frac{\partial\mu}{\partial p}\frac{\partial u}{\partial t}\right)dtdp \\ &\qquad =-\int_{(ABCDA)}\mu(t)v(t,\,p)dp-\int_{(ABCDA)}\frac{d\mu}{dt}v(t,\,p)pdt \end{aligned}\right.$$

C'est notre formule fondamentale.

Faisons dans l'intégrale double le changement de variables défini par :

$$\mu=\frac{1}{t},\, u=u(t,\,p)$$

Au contour (ABCDA) du plan des variables $(t,\ p)$ correspond par la transformation ci-dessus le contour $(abcda)$ du plan des variables $(\mu,\ u)$, limitant le domaine (R_1). Soit σ_1 l'aire du domaine (R_1). On devra ainsi :

$$\sigma_1=\iint_{(R_1)}d\mu du=\iint_{(R)}\left|\frac{\partial\mu}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial p}-\frac{\partial\mu}{\partial p}\cdot\frac{\partial u}{dt}\right|dtdp$$

et par conséquent la formule fondamentale (34) devient :

$$(35)\quad \sigma_1=\iint_{(R_1)}d\mu du=-\int_{(ABCDA)}\mu(t)v(t,p)dp-\int_{(ABCDA)}\frac{d\mu}{dt}v(t,\,p)pdt$$

On obtient des formules simples en choisissant d'une manière convenable le contour (ABCDA) ou bien le contour transformé par le changement de variables ci-dessus.

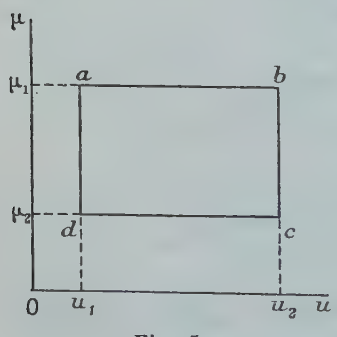


Fig. 5.

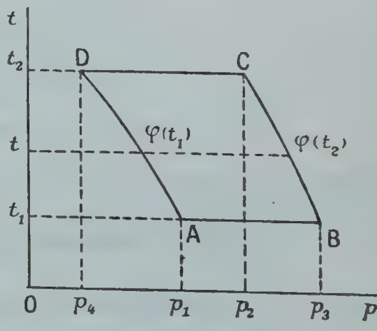


Fig. 6. — Lire $\varphi_1(t)$ et $\varphi_2(t)$ au lieu de $\varphi(t_1)$ et $\varphi(t)_2$.

Prenons par exemple pour le contour du domaine (R_1) du plan (μ, u) le rectangle $(abcda)$ et soit (ABCDA) le contour correspondant dans le plan (t, p).

Dans ce cas on aura :

$$\sigma_1 = (u_2 - u_1)(\mu_1 - \mu_2) = [u(t_2, p_2) - u(t_1, p_1)]\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)$$

D'autre part l'on a :

$$\int_{(ABCDA)} \mu(t) v(t, p) dp = \frac{1}{t_1} \int_{p_1}^{p_3} v(t_1, p) dp + \frac{1}{t_2} \int_{p_2}^{p_4} v(t_2, p) dp + \int_{(BC)} \frac{v(t, p)}{t} dp + \int_{(DA)} \frac{v(t, p)}{t} dp$$

et :

$$\int_{(ABCDA)} \frac{d\mu}{dt} v(t, p) p dt = - \int_{(BC)} \frac{pv(t, p)}{t^2} dt - \int_{(DA)} \frac{pv(t, p)}{t^2} dt.$$

Pour fixer le signe de l'intégrale double de (34) nous avons eu recours à :

$$\begin{aligned} \iint_{R)} \frac{d\mu}{dt} \cdot \frac{\partial u}{\partial v} dt dp &= - \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{t^2} dt \int_{\varphi_1(t)}^{\varphi_2(t)} \frac{\partial u(t, p)}{\partial p} dp \\ &= - \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{t^2} [u(t, \varphi_2(t) - u(t, \varphi_1(t))] dt \\ &= [u(\tau, \varphi_2(\tau)) - u(\tau, \varphi_1(\tau))]\left[\frac{1}{t_2} - \frac{1}{t_1}\right], \end{aligned}$$

où τ est une valeur moyenne de t entre t_1 et t_2. On a ainsi :

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} [u(t_2, p_2) - u(t_1, p_1)]\left(\frac{1}{t_2} - \frac{1}{t_1}\right) &= - \frac{1}{t_1} \int_{p_1}^{p_3} v(t_1, p) dp \\ - \frac{1}{t_2} \int_{p_2}^{p_4} v(t_2, p) dt &- \int_{(BC)} \frac{v(t, p)}{t} dp - \int_{(DA)} \frac{v(t, p)}{t} dp \\ + \int_{(BC)} \frac{pv(t, p)}{t^2} dt &+ \int_{(DA)} \frac{pv(t, p)}{t^2} dt. \end{aligned} \right.$$

L'arc d'intégration par exemple (AB), dont l'équation est donnée par $u(t, p) = \text{const.}$, peut être fixé point par point en partant de A au moyen de la relation :

$$(37) \qquad \Delta p = - \frac{\frac{\partial u}{\partial t}}{\frac{\partial u}{\partial p}} \Delta t = \frac{c_p - p \frac{\partial v}{\partial t}}{p \frac{\partial v}{\partial p} + t \frac{\partial v}{\partial t}} \Delta t.$$

Pour faciliter la comparaison avec la formule analogue de Kirchhoff nous reproduisons cette formule comme elle figure dans le Cours de Choolson :

$$(38)\quad \left\{ \begin{aligned} u(t_2, p_2) - u(t_1, p_1) = \int_{t_1}^{t_2} (c_p)_1 dt - p_1[v(p_1, t_2) - v(p_1, t_1)] \\ - \int_{p_1}^{p_2} \left(t_2 \frac{\partial v}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) dp. \end{aligned} \right.$$

De la formule (30) on obtient par intégration :

$$u(t_1, p_3) - u(t_1, p_1) = - \int_{p_1}^{p_3} \left[p \frac{\partial v(t_1, p)}{\partial p} + t_1 \frac{\partial v(t_1, p)}{\partial t_1} \right] dp$$

et :

$$u(t_2, p_4) - u(t_2, p_2) = - \int_{p_2}^{p_4} \left[p \frac{\partial v(t_2, p)}{\partial p} + t_2 \frac{\partial v(t_2, p)}{\partial t_2} \right] dp.$$

Or l'on a :

$$u(t_1, p_1) = u(t_2, p_4) \quad \text{et} \quad u(t_2, p_2) = u(t_1, p_3)$$

ce qui donne :

$$(39)\quad \left\{ \begin{aligned} u(t_2, p_2) - u(t_1, p_1) &= - \int_{p_1}^{p_3} \left[p \frac{\partial v(t_1, p)}{\partial p} + t_1 \frac{\partial v(t_1, p)}{\partial t} \right] dp \\ &= - \int_{p_2}^{p_4} \left[p \frac{\partial v(t_2, p)}{\partial p} + t_2 \frac{\partial v(t_2, p)}{\partial t} \right] dp. \end{aligned} \right.$$

Il est intéressant aussi de comparer cette formule à la formule de Kirchhoff. La formule (36) suppose :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \cdot \frac{\partial u}{\partial p} - \frac{\partial \mu}{\partial p} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} \right) \neq 0.$$

DÉTERMINATION GRAPHIQUE DE CERTAINES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE LAMES SIMPLES OU COMPLEXES

Par PIERRE COTTON

Assistant, Agrégé de Physique à la Faculté des Sciences de Marseille
(Laboratoire de Physique générale).

SOMMAIRE. — On donne une méthode graphique simple pour déterminer avec le minimum de calculs les facteurs de réflexion et de transmission, ainsi que les variations de phase par réflexion pour des lames minces simples ou multiples. Les formules utilisées pour mettre au point ces constructions sont basées sur la théorie électromagnétique de la lumière. Le cas des lames minces simples est examiné tout d'abord. Dans une seconde partie, les résultats obtenus sont étendus au cas des lames doubles, transparentes ou non, puis au cas des lames multiples.

INTRODUCTION

Les lames minces, métalliques ou non, déposées sur un support transparent ou opaque, sont fréquemment utilisées en optique, soit dans un but théorique (étude de l'indice complexe d'un métal (1) en couche mince et de ses variations avec l'épaisseur de la lame), soit dans un but pratique (lames semi-transparentes, dépôts protecteurs abaissant ou accroissant le facteur de réflexion d'une surface, etc...). Aussi est-il intéressant de prévoir rapidement les propriétés optiques de telles lames à partir des épaisseurs et des indices complexes des constituants. Une méthode graphique semble particulièrement indiquée pour cela, puisque la précision demandée à ces calculs est

(1) Dans le cas d'un corps absorbant, l'indice complexe n du corps est $\nu - j\chi$, ν est l'indice de réfraction, χ l'indice d'extinction. Les tables de constantes (*International Critical Tables*, 5, 249, par exemple) donnent en général les valeurs numériques de ν et $k = \frac{\chi}{\nu}$.

de 1/100 environ et que les calculs directs, à partir des formules théoriques sont en général longs et pénibles.

Une telle méthode a été indiquée par Perrot (1) dans le cas des lames simples, mais la généralisation de la méthode de Perrot au cas de deux lames minces accolées entraîne des difficultés graphiques assez sérieuses. Il m'a donc paru intéressant de trouver à ce problème une solution graphique plus générale.

Aussi bien dans le calcul direct que dans la détermination graphique des propriétés optiques (facteurs de réflexion et de transmission, variations de phase à la réflexion), on part toujours de l'hypothèse que l'indice complexe du corps constituant la lame est indépendant de l'épaisseur du dépôt. Ceci n'est pas exact pratiquement pour les lames métalliques très minces, mais permet d'obtenir une première approximation, donnant une idée de l'allure du phénomène considéré. Réciproquement, en utilisant un réseau de courbes théoriques ainsi tracées, on peut, par la méthode de Murmann, trouver à partir des facteurs de transmission et de réflexion déterminés expérimentalement, la valeur de l'indice de la lame connaissant son épaisseur.

Les formules utilisées sont déduites, sans approximations dans les calculs, de la théorie électromagnétique de la lumière (voir par exemple Rouard (2) dans le cas de l'incidence normale, Forsterlings (3) dans le cas d'une incidence quelconque). On suppose la lame d'épaisseur uniforme et sans trous.

PREMIÈRE PARTIE

CAS D'UNE LAME MINCE UNIQUE

Une lame d'épaisseur d_1, d'indice complexe $n_1 = \nu_1 - j\chi_1$, sépare deux milieux indéfinis, d'indices n_0 et n_2 (n_0 est supposé réel, le milieu 0 transparent) (fig. 1_a). La lumière de longueur d'onde dans le vide λ, venant du milieu 0, tombe normalement sur la lame. Soient a_0, b_0 ; a_2, les amplitudes complexes incidente, réfléchie et transmise, mesurées dans le plan de la surface de séparation 0-1.

Les rapports des amplitudes complexes réfléchie et transmise à l'amplitude incidente, sont donnés par les formules suivantes :

$$\frac{b_0}{a_0} = \rho e^{j\varphi} = \frac{r_1 e^{2jp} + r_2}{e^{2jp} + r_1 r_2}, \qquad \frac{a_2}{a_0} = \tau e^{j\psi} = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2) e^{jp} . e^{2\pi j \frac{n_2 d_1}{\lambda}}}{e^{2jp} + r_1 r_2}$$

dans lesquelles on pose :

$$j=\sqrt{-1} \quad r_1=\rho_1 e^{j\varphi_1}=\frac{n_0-n_1}{n_0+n_1} \quad r_2=\rho_2 e^{j\varphi_2}=\frac{n_1-n_2}{n_1+n_2}\,,\ 2jp=4\pi j n_1\frac{d_1}{\lambda}$$

$$\rho=\text{module}\ \frac{b_0}{a_0} \qquad \varphi=\text{argument}\ \frac{b_0}{a_0}$$

$$\tau=\text{module}\ \frac{a_2}{a_0} \qquad \psi=\text{argument}\ \frac{a_2}{a_0}$$

(ces rapports sont en général des nombres complexes).

Les facteurs de réflexion et de transmission de la lame, pour le sens de propagation indiqué, seront donnés par les relations :

$$R=\rho^2=\left|\frac{b_0}{a_0}\right|^2 \qquad T=\tau^2\frac{n_2}{n_0}=\left|\frac{a_2}{a_0}\right|^2\frac{n_2}{n_0}\,.$$

Les variations absolues de phase par réflexion et par transmission seront les arguments de ces rapports.

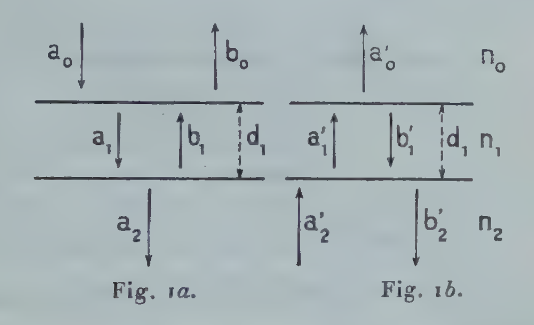


Fig. 1*a*. Fig. 1*b*.

Si le milieu 2 est transparent (n_2 réel) (fig. 1_b), on montre facilement que le facteur de réflexion R′ et la variation de phase correspondante, pour le sens de propagation indiqué (côté 2), s'obtiennent de la même façon à partir des rapports :

$$\frac{b'_2}{a'_2}=\rho' e^{j\varphi'}=-r_2\,\frac{e^{2jp}+\dfrac{r_1}{r_2}}{e^{2jp}+r_1 r_2} \qquad R'=\rho'^2 \qquad \varphi'=\text{argument}\ \frac{b'_2}{a'_2}\,.$$

On est donc amené à déterminer le module et l'argument de ces deux rapports de nombres complexes. Nous pouvons les écrire sous les formes équivalentes :

$$\frac{b_0}{a_0}=\rho_1 e^{j\varphi_1}\,\frac{\alpha-e^{2jp}}{\beta-e^{2jp}} \qquad \frac{b'_2}{a'_2}=\rho_2 e^{j(\varphi_2+\pi)}\,\frac{\alpha'-e^{2jp}}{\beta-e^{2jp}}$$

$$\frac{a_2}{a_0}=-\,\frac{(1+r_1)(1+r_2)e^{jp}\,.\,e^{2\pi j n_2\frac{d_1}{\lambda}}}{\beta-e^{2jp}}$$

en posant :

$$\alpha = -\frac{r_2}{r_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1}\, e^{j(\varphi_2-\varphi_1-\pi)}, \qquad \alpha' = -\frac{r_1}{r_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}\, e^{j(\varphi_1-\varphi_2+\pi)},$$

$$\beta = -r_1 r_2 = \rho_1\rho_2 e^{j(\varphi_1+\varphi_2+\pi)}.$$

En portant dans le plan de la variable complexe $u = x + jy$, les points A (affixe α), A′(α'), B (β) et M (e^{2jp}) (fig. 2) on aura tous les éléments nécessaires au calcul des divers facteurs optiques de la lame

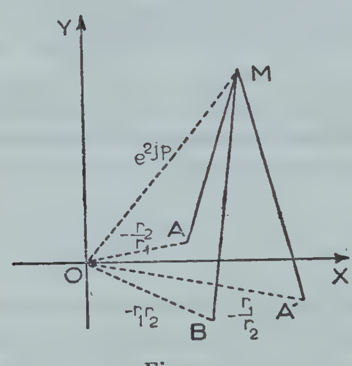


Fig. 2.

d'épaisseur d_1 : il suffira de mesurer les longueurs $\overline{MA}$, $\overline{MA'}$, $\overline{MB}$ et $\overline{OM}$, et les angles orientés $\widehat{MB, MA}$, $\widehat{MB, MA'}$; on établit facilement les relations :

$$\rho = \rho_1 \frac{\overline{MA}}{\overline{MB}}, \qquad \rho' = \rho_2 \frac{\overline{MA'}}{\overline{MB}},$$

$$\varphi = \varphi_1 + \widehat{MB, MA}, \qquad \varphi' = \pi + \varphi_2 + \widehat{MB, MA'}.$$

d'où l'on tire le facteur de réflexion « coté o » :

$$R = \rho_1^2 \frac{\overline{MA}^2}{\overline{MB}^2}$$

le facteur de réflexion « coté 2 » $\left(\text{carré du module de } \frac{b'_2}{a'_2}\right)$:

$$R' = \rho_2^2 \frac{\overline{MA'}^2}{\overline{MB}^2}$$

et, si on peut le définir, un facteur transmission :

$$T = \frac{\overline{OM}}{\overline{MB}^2} \left|(1 + r_1)(1 + r_2)\right|^2 \frac{n_1}{n_0}$$

(ceci suppose n_0 et n_2 tous deux réels, et par suite $e^{2\pi j n_2 \frac{d_1}{\lambda}}$ de module l).

Appliquons ces résultats aux divers cas possibles.

A. — Cas général : la lame mince est absorbante

Lorsque l'épaisseur d, de la lame varie (l'indice de celle-ci étant supposé constant), le point $M(e^{2jp})$ se déplace dans le plan de la variable complexe. Son affixe peut s'écrire :

$$e^{2jp} = e^{4\pi j(\nu_1 - j\chi_1)\frac{d_1}{\lambda}} = e^{j\theta}e^{k\theta} \quad \text{en posant} \quad \theta = 4\pi\nu_1 \frac{d_1}{\lambda} \quad \text{et} \quad k = \frac{\chi_1}{\nu_1}.$$

Le rayon vecteur est une fonction exponentielle de l'angle polaire. Le point M décrit donc une spirale logarithmique de paramètre k lorsque l'épaisseur d_1 de la lame varie.

Il suffira de tracer cette spirale Σ, de la graduer en fonction de l'épaisseur et de porter sur le graphique les trois points A, A', et B définis plus haut pour calculer les variations de R, R' et T ainsi que celles de φ et φ' en fonction de l'épaisseur.

L'exactitude des reports géométriques se vérifie en supposant l'épaisseur nulle ; M étant alors en M_0 ($x = 1$, $y = 0$) on doit retrouver les propriétés du support nu ; on doit donc avoir :

$$R = R' = \left| \frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2} \right|^2 = \rho_1^2 \frac{\overline{M_0A}^2}{\overline{M_0B}^2} = \rho_2^2 \frac{\overline{M_0A'}^2}{\overline{M_0B'}^2}$$

$$\varphi_0 = \varphi'_0 + \pi \qquad \text{donc} \qquad \varphi_1 + \widehat{M_0B, M_0A} = \varphi'_2 + \widehat{M_0B, M_0A'}.$$

Cette vérification rapide suppose le support transparent.

En prenant pour unité de longueur 10 cm., on peut atteindre facilement une précision de 1/200, largement suffisante dans la plupart des cas. Le tracé du réseau des courbes théoriques donnant les variations des propriétés optiques d'une lame en fonction de son épaisseur, tracé qui est nécessaire pour la détermination précise de l'indice complexe d'un métal en lame mince, peut être exécuté très rapidement et très complètement par cette méthode. Des considérations de géométrie donnent l'allure des courbes de variations de R, R', φ et φ' (présence de minimum ou de maximum, variations rapides, etc.) ce qui est utile dans bien des cas.

Lorsque le support varie (n_2 différent), seuls les points A, A' et B sont à modifier. On utilise la même spirale. Il en est de même si la lame mince est recouverte d'une deuxième couche, ainsi que nous le verrons plus loin.

La figure 3 représente le graphique correspondant à une couche de silicium ($n = 4{,}24 - j0{,}483$, $k = 0{,}114$) déposée sur du verre

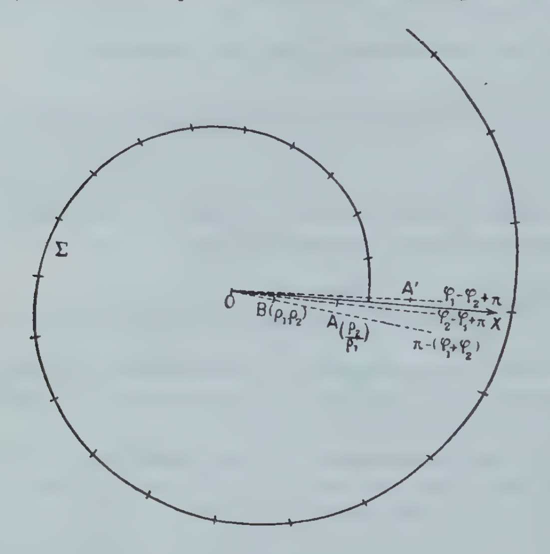


Fig. 3.

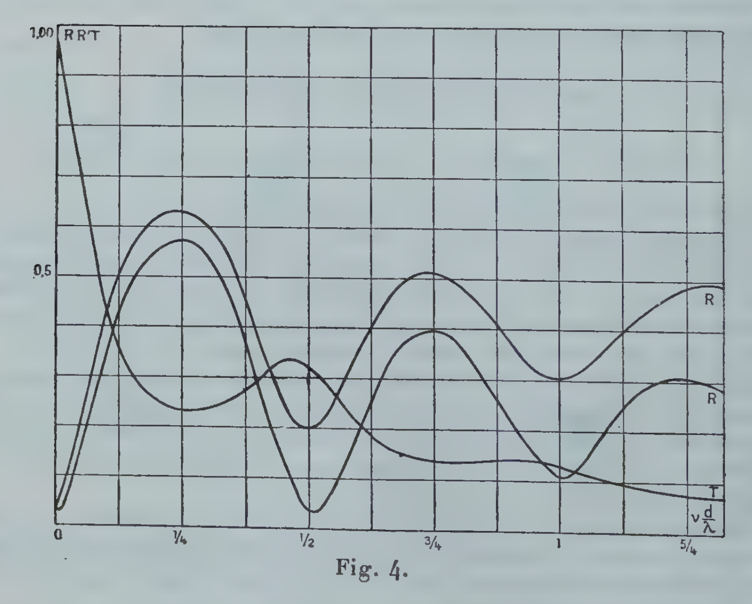


Fig. 4.

($n = 1{,}52$). La figure 4 représente les variations ainsi calculées de R, R′ et T.

B. — Cas particulier : la lame mince est transparente

La substance déposée en couche mince étant transparente, son indice d'extinction est nul, le paramètre de la spirale $\left(k = \frac{\chi_1}{\nu_1}\right)$ est nul. La spirale dégénère en un cercle de rayon 1. Les deux points A et B sont sur un même diamètre de ce cercle, confondu avec OX si le support est transparent, mais faisant avec OX l'angle φ_2 si le support est absorbant. Les constructions graphiques sont alors très simples.

La méthode indiquée ci-dessus se confond, dans ce cas, avec celle que Perrot a mise au point antérieurement (1). On ne s'étendra donc pas sur sa mise en œuvre. Mais il est intéressant, pour certaines applications, d'obtenir directement et par une seule mesure de distance et d'angle, le module et l'argument de $\frac{b_0}{a_0}$ pour une lame mince *transparente* sur support quelconque, autrement dit de tracer directement l'indicatrice, dans le plan de la variation complexe, du rapport $\frac{b_0}{a_0}$.

Le point H, d'affixe $\frac{b_0}{a_0} = \frac{r_1 e^{2jp} + r_2}{e^{2jp} + r_1 r_2}$ décrit un cercle lorsque p varie (p réel). La démonstration mathématique est assez simple, mais hors du cadre de cet article.

L'équation du cercle Γ, lieu de H, peut s'écrire :

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{r_1 e^{j\theta} + \rho_2}{e^{j\theta} + r_1\rho_2}$$

en posant :

$$\theta = 2p - \varphi_2.$$

Le rapport $\frac{b_0}{a_0}$ prend les valeurs réelles suivantes pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi$:

$$\frac{r_1 + \rho_2}{1 + r_1\rho_2} \qquad \frac{-r_1 + \rho_2}{-1 + r_1\rho_2}.$$

Le cercle Γ correspond point par point par inversion géométrique de pôle I′ (abscisse $\frac{1}{r_1}$ sur OX) au cercle Γ' d'équation :

$$\frac{r_1(1-\rho_2^2)}{1-r_1^2\rho_2^2} + e^{j(\theta+\pi)}\rho_2\frac{1-r_1^2}{1-r_1^2\rho_2^2}$$

ou au cercle Γ'' d'équation :

$$\frac{r_1(1-\rho_2^2)}{1-r_1^2\rho_2^2} + e^{-j(\theta+\pi)}\rho_2\frac{1-r_1^2}{1-r_1^2\rho_2^2}$$

par inversion géométrique de pôle I″ (r_1). Les trois cercles Γ, Γ′ et Γ″ sont confondus, seules varient leurs divisions en fonction de p. La construction est par suite très simple :

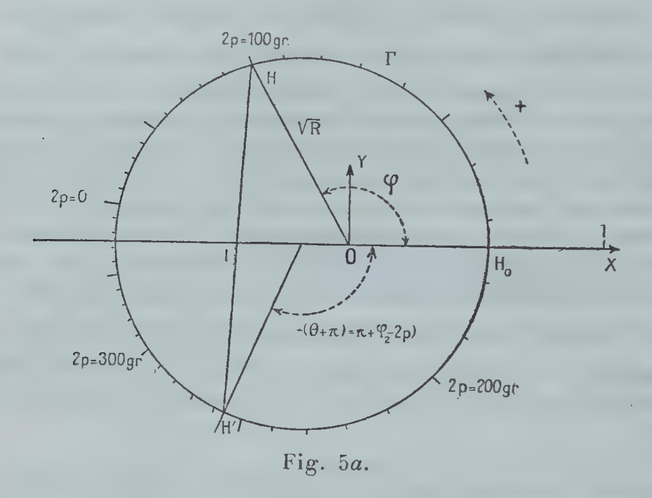


Fig. 5*a*.

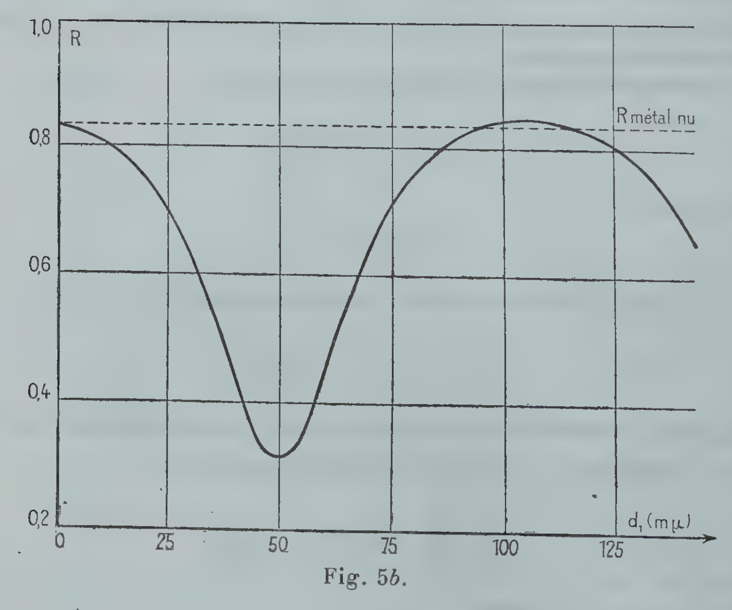


Fig. 5*b*.

Porter sur OX les deux points H_0 et H_π, d'affixe $\frac{r_1 + \rho_2}{1 + r_1\rho_2}$ et $\frac{-r_1 + \rho_2}{-1 + r_1\rho_2}$ et tracer le cercle de diamètre H_0H_π. Placer sur OX le centre d'inver-

sion choisi (le centre d'inversion $I''(r_1)$ est généralement celui qui donne les constructions les plus simples). Du centre du cercle Γ et dans le sens convenable porter un angle, à partir de H_0 égal à $\pi + \theta$ (dans le sens positif si on inverse par rapport à I', dans le sens négatif pour I''); soit H' le point ainsi trouvé sur le cercle Γ, joindre au centre d'inversion par une droite, celle-ci coupe le cercle en un second point qui est le point H cherché. Le facteur de réflexion de la lame ayant cette épaisseur sera $R = \overline{OH}^2$, et la variation de phase par réflexion $\varphi = \widehat{OX,OH}$.

La figure 5*a* est tracée pour une couche d'oxyde de titane ($n_1 = 2{,}6$) déposée sur aluminium ($n_2 = 1{,}28 - j4{,}68$) pour la longueur d'onde $\lambda = 0{,}590\ \mu$. Le graphique 5*b* donne la variation du facteur de réflexion de la lame en fonction de son épaisseur. On voit apparaître, en faisant de telles constructions, un certain nombre de résultats intéressants. 1° La condition nécessaire et suffisante pour que le facteur de réflexion soit nul, est que le cercle Γ passe par l'origine, et par suite que l'on ait : $\left|\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}\right| = \rho_2$, ce qui donne en élevant au carré :

$$\left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}\right)^2 = \frac{(n_1 - \nu)^2 + \chi^2}{(n_1 + \nu)^2 + \chi^2} \qquad \text{ou :} \qquad \chi^2 + \nu^2 + n_1^2 - \nu\frac{(n_0^2 + n_1^2)}{n_0} = 0.$$

Si le support n'est pas absorbant, on éliminera la lumière réfléchie en prenant une couche d'épaisseur convenable et d'indice n_1 tel que :

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2}.$$

Ce résultat bien connu est utilisé industriellement pour éliminer les réflexions sur le verre (verre invisible, couches antireflets). Le même problème peut se poser pour éliminer les reflets sur des métaux. La valeur de l'indice n_1 à donner à la couche utilisée dans ce but, est donnée par un graphique simple. Si l'on suppose l'indice n_1 constant, la condition $|r_1| = \rho^2$ donne une relation entre ν et χ :

$$\chi^2 + \nu^2 - \nu\left(n_0 + \frac{n_1^2}{n_0}\right) + n_1^2 = 0.$$

Cette relation représente l'équation d'un cercle dans le plan de coordonnées χ et ν, cercle centré sur l'axe $O\nu$, dont le diamètre est limité par les points F_0 et F_1 $\left(\text{abscisses } n_0 \text{ et } \frac{n_1^2}{n_0}\right)$. Pour trouver la valeur de l'indice à adopter pour un corps donné, on portera dans le plan ν, χ le point $F(\nu, \chi)$ correspondant au métal, et on tracera le cercle de centre O, passant par F et $F_0(n_0, O)$. Ce cercle coupe l'axe O en un deuxième point F_1; la valeur de l'indice cherché est donnée par :

$n_1 = \sqrt{n_0 \overline{OF_1}}$ (fig. 6), le tracé est effectué par le plomb. Le problème ne peut avoir de solution pratique que pour des métaux dont les points représentatifs se trouvent entre les cercles obtenus pour les valeurs extrêmes des indices réalisables, soit $n_1 = 1{,}3$ et $n_1 = 3$ environ. Ainsi qu'on le voit sur la figure 6, ceci n'est possible que pour un nombre restreint de métaux.

De même, en déposant une couche suffisamment mince, d'épaisseur et d'indice convenables, on peut théoriquement et pratiquement accroître notablement le facteur de réflexion d'un métal massif poli, tout en le protégeant contre la corrosion. Il est intéressant de connaître rapidement le gain de facteur de réflexion que l'on peut obtenir ainsi. Dans le cas d'un support transparent le problème est très simple, ainsi qu'on le verra plus loin. Si le support est absorbant on

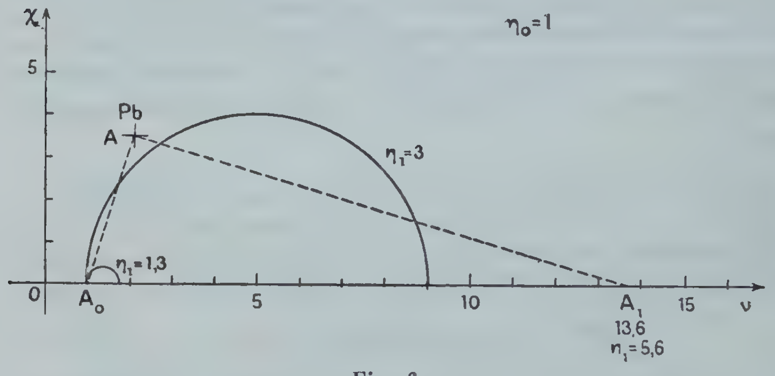


Fig. 6.

se ramènera au cas précédent en remarquant que, au point de vue facteur de réflexion, un support métallique, au contact d'une couche transparente, se comporte comme un support transparent, ayant un indice n' tel que :

$$\left| \frac{n_1 - n'}{n_1 + n'} \right| = \left| \frac{n_1 - \nu + j\chi}{n_1 + \nu - j\chi} \right|.$$

On peut, dans tous les calculs de facteurs de réflexion, remplacer l'indice complexe du support par l'indice réel équivalent, en remarquant bien cependant que ceci suppose que la couche d'indice n_1 a une épaisseur non nulle, et que la valeur de l'indice équivalent dépend de l'indice n_1 du corps au contact du métal.

Pour un support transparent, d'indice n_2, le maximum de facteur de réflexion est égal au carré du plus grand des rapports :

$$\left| \frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2} \right| \qquad \left| \frac{n_0 n_2 - n_1^2}{n_0 n_2 + n_1^2} \right|$$

le carré du plus petit représentant le minimum du facteur de réflexion. Si on représente les variations de :

$$\frac{1 - \frac{n_2}{n_0}}{1 + \frac{n_2}{n_0}} = y_1$$

en fonction de $\frac{n_2}{n_0} = x$, on trouve une hyperbole équilatère, d'asymptotes $x = 1$ et $y_1 = -1$. Il en est de même pour la représentation de

$$\frac{1 - \frac{n_0 n_2}{n_1^2}}{1 + \frac{n_0 n_2}{n_1^2}} = y_2$$

en fonction de $x_2 = \frac{n_0 n_2}{n_1^2}$. A l'aide d'une telle représentation on peut prévoir très rapidement le maximum et le minimum du facteur de réflexion lorsque l'épaisseur de la couche varie. La détermination de l'indice équivalent se fait à l'aide des abaques mises au point par Malé (4). Ces abaques constituent la représentation, dans le plan de la variable complexe $n = \nu - j\chi$, de la fonction $\rho_2 = \left|\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right|$, ρ_2 étant le module, supposé constant, de ce rapport. L'indice équivalent correspond à $\chi = 0$ et par suite au point de rencontre de la courbe et de l'axe des ν.

Dans le cas de l'argent recouvert de silice on trouve ainsi : $R_M = 0{,}955$ et $R_m = 0{,}886$; si on le recouvre d'une couche d'indice $n = 2{,}8$ on arrive aux valeurs extrêmes : $R_M = 0{,}963$, $R_m = 0{,}792$ pour $\lambda = 0{,}589$.

Conclusion

La méthode graphique indiquée dans cet article permet de tracer rapidement les courbes donnant les facteurs de réflexion et de transmission en fonction des épaisseurs de lames, constituées par un métal donné, déposées sur des supports différents. Son avantage réside dans le fait que, si le support change, seuls sont à modifier les points A, A', et B. Le tracé de la spirale, qui est la partie relativement délicate de l'épure et qui doit être exécuté avec grand soin, est faite une fois pour toutes pour un métal donné ; il est utilisé sans aucune modification dans le cas d'une lame double comportant une lame mince de ce métal.

Il existe une correspondance simple entre la méthode indiquée ci-dessus et celle que Perrot a publiée dans sa thèse de Doctorat (1) et qu'il a complétée ultérieurement (5, 6). Elle peut se résumer ainsi : A chaque point M de la spirale logarithmique, faisons correspondre

par homothétie de centre O, de rapport $e^t = e^{-4\pi\chi_1 \frac{d_1}{\lambda}}$, un point d'affixe $e^{4\pi j\nu_1 \frac{d_1}{\lambda}} = e^{2j\delta}$ sur le cercle de centre O de rayon I. Dans cette homothétie, les points A, A′ et B sont transformés en des points a, a' et b d'affixes :

$$-\frac{r_2}{r_1}e^t, \qquad -\frac{r_1}{r_2}e^t, \qquad -r_1r_2e^t.$$

Lorsque l'épaisseur et par suite t varient, les points a, a' et b se déplacent sur des droites passant par l'origine ; le point m se déplace sur le cercle de rayon I. On aura comme plus haut :

$$R = \left(\frac{\overline{ma}}{\overline{mb}}\right)^2 \rho_1^2 \qquad R' = \left(\frac{\overline{ma'}}{\overline{mb}^2}\right)^2 \rho_2^2, \qquad T = \frac{|(1 + r_1)(1 + r_2)|^2 n_2}{\rho_1\rho_2} \frac{\overline{Ob}}{\overline{mb}^2}$$

$$\varphi = \varphi_1 + \widehat{mb,ma} \qquad \varphi' = \varphi_2 + \pi + \widehat{mb,ma'}.$$

Cette méthode conduit à une épure plus réduite en gardant cependant une bonne précision. Son inconvénient est de nécessiter un nouveau tracé si le support de la lame change; il conduit à une détermination discontinue si on accole deux lames minces.

Dans le cas de lames transparentes, H. D. Polster (7) signale une méthode utilisant une représentation graphique dans le plan de la variable complexe mais il en parle trop brièvement pour qu'on puisse réaliser pratiquement la construction.

On pourrait appliquer une construction graphique analogue en Radiotechnique, où des équations semblables se présentent, par exemple dans le cas des guides d'ondes (8).

DEUXIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES LAMES MULTIPLES

La généralisation de la méthode exposée précédemment pour les couches uniques, à l'étude théorique des propriétés optiques des couches doubles, est assez simple et permet d'obtenir rapidement, en conservant une bonne précision, des résultats qui demandent des calculs très longs. A l'aide d'une épure facile à construire on peut se rendre compte immédiatement de l'intérêt pratique que présente l'association de deux lames minces pour résoudre un problème déterminé.

La lumière, de longueur d'onde dans le vide λ, vient du milieu d'indice n_0. Elle tombe normalement sur la lame et rencontre successivement la couche d'indice n_1 d'épaisseur d_1, et la couche d'indice n_2, d'épaisseur d_2, reposant sur le support d'indice n_3. L'amplitude complexe incidente est égale à a_0, l'amplitude réfléchie à b_0, l'amplitude transmise à a_3 (fig. 7). Elles sont mesurées dans le plan de la surface de séparation o — 1.

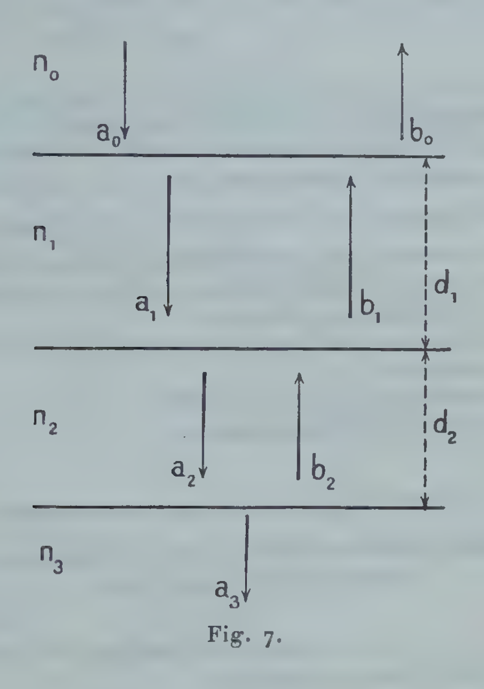


Fig. 7.

Posons :

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} = \rho_1 e^{j\varphi_1} \qquad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = \rho_2 e^{j\varphi_2} \qquad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} = \rho_3 e^{j\varphi_3}$$

$$2jp = 4\pi j n_1 \frac{d_1}{\lambda}, \qquad 2jq = 4\pi j n_2 \frac{d_2}{\lambda}, \qquad js = 2\pi j n_3 \frac{d_1 + d_2}{\lambda}.$$

Les expressions données par Rouard pour les rapports $\frac{b_0}{a_0}$ et $\frac{a_2}{a_0}$, se mettent sous l'une ou l'autre des deux formes suivantes :
forme 1 :

$$\frac{b_0}{a_0} = \rho e^{j\varphi} = r_1 \frac{e^{2jp} + \frac{r'_2}{r_1}}{e^{2jp} + r_1 r'_2} \qquad \text{en posant :} \qquad r'_2 = \frac{r_2 e^{2jq} + r_3}{e^{2jq} + r_2 r_3}$$

forme 2 :

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{r_1 e^{2jp} + r_2}{e^{2jp} + r_1 r_2} \; \frac{e^{2jq} + r_3 \dfrac{r_1 r_2 e^{2jp} + 1}{r_1 e^{2jp} + r_2}}{e^{2jq} + r_3 \dfrac{r_2 e^{2jp} + r_1}{e^{2jp} + r_1 r_2}}$$

et :

$$\frac{a_3}{a_0} = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3) e^{jp}\, e^{jq} . e^{j\delta}}{(e^{2jq} + r_2 r_3)(e^{2jp} + r_1 r'_2)} = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3) e^{jp} . e^{jq} . e^{j\delta}}{(e^{2jp} + r_1 r_2)\left[e^{2jq} + r_3 \left(\dfrac{r_2 e^{2jp} + r_1}{e^{2jp} + r_1 r_2} \right) \right]}.$$

Comme dans le cas d'une lame unique le facteur de réflexion et le facteur de transmission seront les carrés des modules de ces rapports et les variations de phase par transmission et par réflexion les arguments de ces quantités. Remarquons que, sous la forme 1, le rapport $\frac{b_0}{a_0}$ ne fait intervenir les milieux sous-jacents (couche n_2 et support) que par le terme r'_2 ; on reviendra plus loin sur ce fait.

On étudiera successivement et dans l'ordre de difficultés croissantes les trois cas possibles suivants :

1° Les deux lames minces sont transparentes et sont déposées sur un support quelconque ;

2° Une des deux couches est absorbante ;

3° Les deux couches sont absorbantes.

I. — Les deux couches sont transparentes

(lames doubles antireflets, lames transparentes à facteur de réflexion élevé).

Les indices n_1 et n_2 sont réels, les quantités e^{2jp} et e^{2jq} ont pour module 1. On emploiera la forme 1 :

$$\frac{b_0}{a_0} = r_1 \frac{e^{2jp} + \dfrac{r'_2}{r_1}}{e^{2jp} + r_1 r'_2}$$

qui ramène au cas d'une lame mince transparente unique, au point de vue construction. Pour une valeur de q donnée, on calculera r'_2, et on portera dans le plan de la variable complexe $u = x + jy$ les trois points : M_p (affixe e^{2jp}), A_q $\left(\text{affixe} - \frac{r'_2}{r_1}\right)$ et B_q (affixe $- r_1 r'_2$). On aura les facteurs de réflexion et de transmission par les rapports :

$$R = |\, r_1 \,|^2 \left(\frac{\overline{M_p A_q}}{\overline{M_p B_q}} \right)^2 \quad \text{et éventuellement :} \quad T = 1 - R.$$

La variation de phase par réflexion sera donnée par l'expression :

$$\varphi = \varphi_1 + \widehat{M_pB_q, M_pA_p}.$$

Lorsque l'épaisseur d_1 de la première couche varie, le point M_p se déplace dans le plan et décrit un cercle C_p centré à l'origine (le module de $\mathbf{e}^{2jp}$ est constant et égal à 1), l'angle polaire $\widehat{OX, OM_p}$ est :

$$2p = 4\pi n_1 \frac{d_1}{\lambda}.$$

Lorsque l'épaisseur d_2 de la seconde couche varie, les points A_b et B_q décrivent deux cercles Γ_A et Γ_B, homothétiques par rapport à

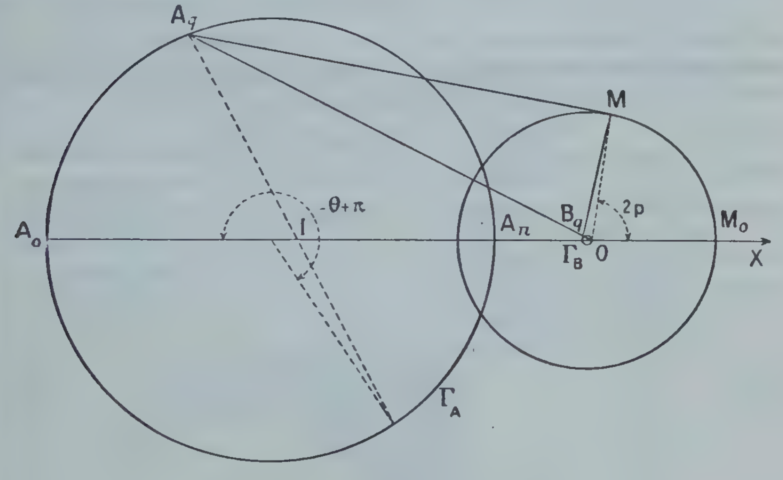


Fig. 8.

l'origine du cercle $\Gamma\left(\frac{r_2\mathbf{e}^{2jq} + r_3}{\mathbf{e}^{2jq} + r_2r_3}\right)$, le rapport d'homothétie étant, pour le premier $-\frac{1}{r_1}$ et pour le second $-r_1$. On a vu à propos des couches simples comment se construisait le cercle Γ ; on procédera de façon semblable en tenant compte des homothéties indiquées, pour construire Γ_A et Γ_B.

La construction indiquée à la figure 8 est relative à une couche antireflets sur verre ($n_0 = 1$, $n_1 = 1{,}3$, $n_2 = 2{,}6$, $n_3 = 1{,}5$). On voit immédiatement que le cercle Γ_A coupe le cercle C_p en deux points. En ces points $\overline{M_pA_q}$ est nul et par suite le facteur de réflexion d'une telle couche est nul. Dans le cas particulier de cette construction les

épaisseurs convenables sont : pour la couche $n_1 \frac{d_1}{\lambda} = 1{,}56 . 10^{-1}$, pour la couche n_2 : $\frac{d_2}{\lambda} = 0{,}83 , 10^{-1}$ (les épaisseurs indiquées sont des valeurs minimum).

Résultats : 1. Couches doubles transparentes sur support transparent.

a) *Facteur de réflexion nul.* — Pour obtenir un facteur de réflexion nul, il faut que les deux couches C_p et Γ_A se coupent ou soient tangents. Pour obtenir ce résultat il faut que les indices des différents milieux vérifient la relation :

$$(n_0 - n_3)(n_1 - \sqrt{n_0 n_3})(n_2 - \sqrt{n_0 n_3})(n_2\sqrt{n_0} - n_1\sqrt{n_3}) \leqslant 0.$$

Ceci donne la relation entre les indices ; pour obtenir la valeur des épaisseurs, il faut faire le graphique, sauf si l'expression ci-dessus est nulle. On trouve dans les différents cas possibles :

pour $n_0 = n_3$	$d_1 = 0{,}5\ \lambda$	$d_2 = 0{,}5\ \lambda$	Tous ces résultats sont donnés à un nombre entier de 1/2 longueur d'onde près.
pour $n_1 = \sqrt{n_0 n_3}$	$d_1 = 0{,}25\ \lambda$	$d = 0{,}5\ \lambda$	
pour $n_2 = \sqrt{n_0 n_3}$	$d = 0{,}5\ \lambda$	$d = 0{,}25\ \lambda$	
pour $n_2 = n_1\sqrt{\frac{n_0}{n_3}}$	$d = 0{,}25\ \lambda$	$d = 0{,}25\ \lambda$	

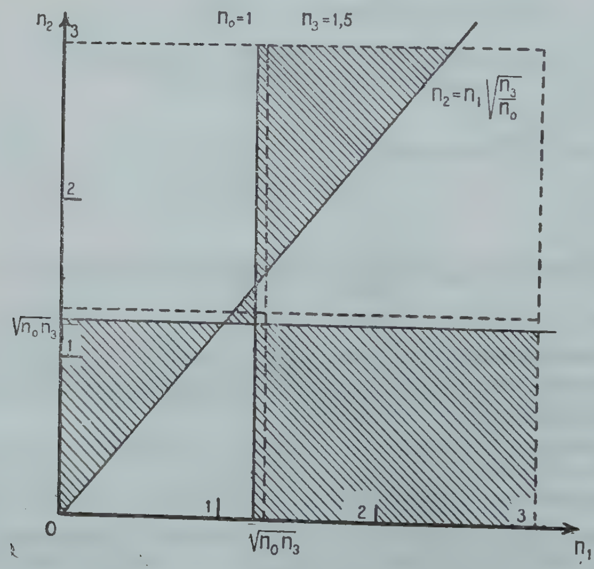


Fig. 9.

Si l'on cherche, dans le plan de coordonnées n_1, n_2, les points du plan vérifiant la relation donnée ci-dessus, on limite un domaine comprenant quatre zones, hachurées dans la figure 9, pour le tracé de laquelle on a pris $n_0 = 1$, $n_3 = 1{,}5$. Les possibilités sont théoriquement infinies, mais on est limité dans les applications pratiques de ces résultats par les valeurs extrêmes des indices réalisables ; on a tracé sur la figure, en pointillé les limites extrêmes 1,3 et 3.

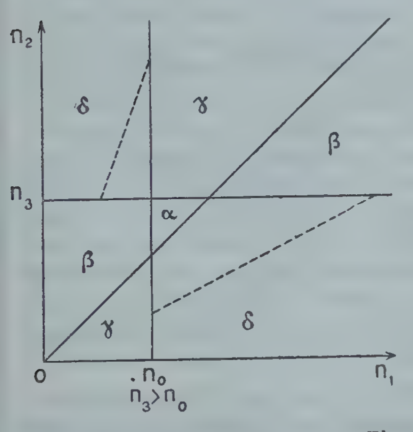
b) *Couches à facteur de réflexion élevé.* — On peut, à l'aide de deux couches, se proposer d'atteindre le facteur de réflexion le plus élevé possible, sans absorption. Les indices n_1 et n_2 seront réels, l'absorption étant nulle. Les valeurs extrêmes que peut prendre le rapport $\frac{b_0}{a_0}$ (en module) correspondent à deux des quatre valeurs suivantes, obtenues en donnant à p et q les valeurs 0 ou (à un nombre entier donné de fois 2π) :

$\alpha = \frac{n_0 - n_3}{n_0 + n_3}$ pour $p = q = 0$ correspond au support seul.

$\beta = \frac{n_0 n_3 - n_2^2}{n_0 n_3 + n_2^2}$ pour $p = 0$ $q = \pi$ correspond à la couche n_2 seule sur le support.

$\gamma = \frac{n_0 n_3 - n_1^2}{n_0 n_3 + n_1^2}$ pour $p = \pi$ $q = 0$ correspond à la couche n_1 seule sur le support.

$\delta = \frac{n_0 n_2^2 - n_1^2 n_3}{n_0 n_2^2 + n_1^2 n_3}$ pour $p = q = \pi$ correspond aux deux couches agissant ensemble.



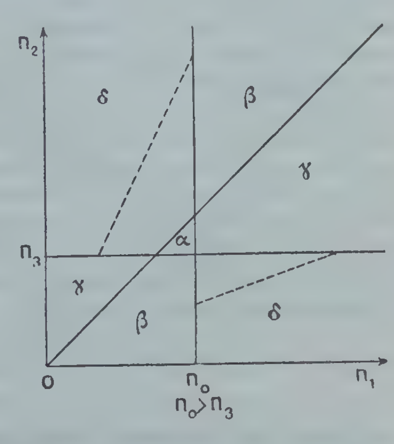


Fig. 10.

Pour tirer tout le bénéfice des deux couches, il faudra avoir le maximum correspondant aux deux couches, c'est-à-dire δ. En étu-

diant les valeurs absolues de ces rapports, on montre que les couples d'indice (n_1 et n_2) qui rendent δ maximum maximorum, correspondent aux zones marquées δ de la figure 10. On a porté dans chaque zone l'indication du rapport à plus grande valeur absolue. Enfin lorsque δ représente la racine carrée du plus élevé des facteurs de réflexion, on montre que les points correspondant à des couples $n_1 n_2$ donnant à δ une valeur fixe, se situent sur la droite $\frac{n_2}{n_1} = \sqrt{\frac{n_3}{n_0} \frac{1-\delta}{1+\delta}}$.
L'équation de cette droite dépend de la valeur de δ. Sur la figure 10 on a tracé la droite correspondant à $R = \delta^2 = 0{,}5$. On tracera une telle droite pour déterminer les couches qui donneront un facteur de réflexion choisi d'avance.

2. *Couches doubles sur support absorbant.*

La méthode de construction indiquée ci-dessus s'applique au cas d'une couche double transparente déposée sur un support absorbant,

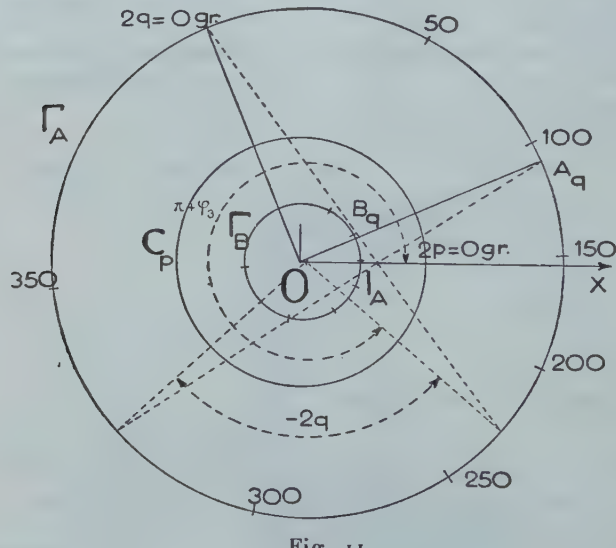


Fig. 11.

métal poli par exemple. Il suffit de modifier la graduation du cercle en fonction de q. La variation de phase à la réflexion dans le milieu n_2 sur le métal est différente de 0 ou π ; il en résulte que l'origine de la

graduation du cercle Γ en fonction de q ne coïncidera pas avec l'axe $x'ox$. Un exemple d'une telle construction est présenté à la figure 11. La lame étudiée se compose d'une couche d'oxyde de titane ($n_1 = 2,4$), recouvrant un dépôt de cryolithe ($n_2 = 1,3$) sur de l'argent massif poli ($n_3 = 0,18 - 3,66j$). On montre que l'argent ainsi recouvert peut avoir, tout au moins théoriquement, un facteur de réflexion atteignant 99,2 pour des épaisseurs convenables des deux couches.

La prévision des résultats que l'on peut espérer obtenir est plus difficile que dans le cas d'un support transparent. Pour utiliser les résultats déjà acquis, il faut calculer l'indice équivalent du support au contact du milieu n_2, ainsi qu'on l'a déjà fait dans le cas d'une couche unique. Il faut tenir compte du fait que cet indice équivalent dépend de l'indice du milieu au contact du métal.

Dans certaines applications (spectroscopie interférentielle par exemple) il est utile de connaître la variation de phase par réflexion. On doit remarquer que des couches doubles, présentant un minimum nul de facteur de réflexion, peuvent donner des variations de phase variant brusquement lorsqu'on passe d'une longueur d'onde à une autre, ou lorsque les épaisseurs des deux couches varient très peu. On reviendra plus loin sur ce point.

II. — Une des deux couches est absorbante

On obtient des couches doubles de ce type lorsqu'on projette un métal facilement oxydable, la lame obtenue se recouvre dès qu'elle est en contact avec l'air d'une pellicule mince d'oxyde, souvent transparente, qui modifie les propriétés optiques de la lame. Si l'on veut connaître l'indice complexe du métal projeté, il faut pouvoir étudier l'influence d'une lame mince transparente plus ou moins épaisse sur les propriétés de l'ensemble lame mince transparente, lame métallique. Si l'on veut déterminer les propriétés de cette lame côté support, on sera conduit à considérer le cas d'une couche transparente sous la couche métallique. Les calculs qui sont très longs dans ces deux cas, ne peuvent porter que sur un nombre fini de valeurs des épaisseurs alors que l'épure donne les résultats pour toutes les valeurs de l'épaisseur des deux couches et permet de trouver rapidement les épaisseurs donnant des résultats intéressants.

Afin de rendre le tracé aussi aisé que possible, on aura avantage à prendre, pour le rapport $\frac{b_0}{a_0}$, une forme isolant le terme contenant l'exponentielle réelle ; si la première couche est absorbante, on prendra la forme 1 indiquée plus haut, dans l'autre cas la forme 2.

a) *La première couche est absorbante.* — On est amené à calculer le module et l'argument des rapports :

$$\frac{b_0}{a_0} = r_1 \frac{e^{2jp} + \frac{r'_2}{r_1}}{e^{2jp} + r'_2 r_1} \qquad \text{en posant :} \qquad r'_2 = \frac{r_2 e^{2jq} + r_3}{e^{2jq} + r_1 r_3}$$

$$\frac{a_2}{a_0} = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3) e^{jp} . e^{jq} . e^{j\delta}}{(e^{2jp} + r_1 r_2^1)(e^{2jq} + r_2 r_3)}.$$

Si les épaisseurs d_1 et d_2 sont données, on portera dans le plan de la variable complexe $u = x + jy$ les points $M_p(e^{2jp})$, $A_q\left(-\frac{r'_2}{r_1}\right)$, $B_q(-r_1 r'_2)$, on détermine les longueurs et les angles nécessaires au calcul du facteur de réflexion $R = \rho_1^2 \frac{\overline{M_p A_q}^2}{\overline{M_p B_q}^2}$, de transmission :

$$T = K \frac{\overline{OM}}{\overline{MB}^2} \left(K = \left| \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3)}{e^{2jp} + r_2 r_3} \right| n_3 \right)$$

et de la variation de phase $\varphi = \varphi_1 + \widehat{MB, MA}$.

Lorsque l'épaisseur de la première couche varie, le point M décrit une spirale logarithmique :

$$p = 4\pi j(\nu_1 - j\chi_1) \frac{d_1}{\lambda}, \; e^{2jp} = e^{j4\pi\nu_1 \frac{d_1}{\lambda}} . e^{k . 4\pi\nu_1 \frac{d_1}{\lambda}}, \text{ avec } k = \frac{\chi_1}{\nu_1}.$$

Si l'épaisseur de la deuxième couche varie, les points A_q et B_q décriront deux cercles Γ_A et Γ_B, semblables au cercle Γ, décrit par le point d'affixe $r'_2 = \frac{r_2 e^{2jq} + r_3}{e^{2jq} + r_2 r_3}$. Le centre de similitude commun est l'origine O, pour Γ_A le rapport de similitude est $\frac{1}{\rho_1}$, la rotation $\pi - \varphi_1$; pour Γ_B le rapport de similitude est ρ_1, la rotation $\pi + \varphi_1$.

Le mode de construction du cercle Γ se trouve facilement si l'on écrit son équation sous la forme :

$$r'_2 = r_2 + r_3 \frac{1 - r_2^2}{e^{2jq} + r_2 r_3} = e^{j\varphi_2}\left[\rho_2 + \frac{\rho_3 z}{e^{j\theta} + \rho_2 \rho_3} . e^{j(\xi - 2\varphi_2)}\right]$$

en posant :

$$z e^{j\xi} = 1 - r_2^2, \qquad \theta = 2q - \varphi_2 - \varphi_3.$$

Pour construire le cercle Γ, on portera, à partir de O et sur l'axe défini par l'angle polaire φ_2, le point I défini par $OI = \rho_2$. I est le centre d'inversion servant à obtenir la division de Γ en fonction de θ, donc de q. Le diamètre du cercle Γ passant par I définit entièrement

ce cercle : il fait avec OI l'angle $\xi - 2\varphi_2$; avec le sens positif ainsi déterminé, les extrémités du diamètre ont pour abscisses :

$$\mathrm{IG}_0 = \frac{\rho_3 z}{1 + \rho_2\rho_3} \qquad (q = 0), \qquad \mathrm{IG}_\pi = \frac{\rho_3 z}{-1 + \rho_2\rho_3} \qquad (q = \pi).$$

La graduation en fonction de θ, donc de q, s'obtient par inversion d'une graduation linéaire du cercle Γ (du centre du cercle Γ et à partir du rayon passant par G_0, on porte l'angle $\pi + \theta$, on obtient le point G' ; on joint par une droite G' et le centre d'inversion I, cette droite coupe le cercle en un second point qui est le point G correspondant à la valeur de θ étudiée).

La spirale Σ et les cercles Γ étant tracés, on prend sur ces courbes les points correspondant aux valeurs de p et q choisies.

Le facteur de réflexion est : $R = \rho_1^2 \dfrac{\overline{MA}^2}{\overline{MB}^2}$.

La variation de phase par réflexion : $\varphi = \varphi_1 + \widehat{MB,MA}$ et si le support est transparent, le facteur de transmission :

$$T = \frac{\overline{OM}}{\overline{MB}^2} \, \frac{\overline{M_0B_0}^2}{\overline{OM_0}} \, \frac{\overline{I'A_0}^2}{\overline{I'A}^2} \, . T_0.$$

M_0, A_0 et B_0 étant les positions de M, A et B pour $p = q = 0$, I' centre d'inversion du cercle Γ_A et T_0 le facteur de transmission du dioptre n_0/n_3, donc du support seul.

b) *La seconde couche est absorbante.* — On utilise la formule (2) :

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{r_1 e^{2jp} + r_2}{e^{2jp} + r_1 r_2} \; \frac{e^{2jq} + r_3 \dfrac{r_1 r_2 e^{2jp} + 1}{r_1 e^{2jp} + r_2}}{e^{2jq} + r_3 \dfrac{r_1 + r_2 e^{2jp}}{e^{2jp} + r_1 r_2}} = \frac{r_1 e^{2jp} + r_2}{e^{2jp} + r_1 r_2} \; \frac{\alpha - e^{2jp}}{\beta - e^{2jp}}$$

en posant :

$$\alpha = - \frac{r_1 r_2 e^{2jp} + 1}{r_1 e^{2jp} + r_2} \, . r_3 \qquad \beta = - \frac{r_2 e^{2jp} + r_1}{e^{2jp} + r_1 r_2} \, r_3.$$

Lorsque d_2 et par suite q varie le point M_q d'affixe e^{2jq} décrit une spirale logarithmique Σ_q de paramètre $k = \frac{\chi_2}{\nu_2}$. Lorsque l'épaisseur d_1 de la première couche varie, les lieux des points $A_p(\alpha)$ et $B_p(\beta)$ sont deux cercles Γ_A et Γ_B. Leur équation s'écrit :

$$\alpha = - r_3 \left[r_2 + \frac{1 - r_2^2}{r_1 e^{2jp} + r_2} \right] = e^{j(\varphi_2 + \varphi_3 + \pi)} \left[\rho_2\rho_3 + \frac{z\rho_3}{r_1 e^{j\theta} + \rho_2} \, e^{j(\xi - 2\varphi_2)} \right]$$

$$\beta = - r_3 \left[r_2 + \frac{r_1(1 - r_2^2)}{e^{2jp} + r_1 r_2} \right] = e^{j(\varphi_2 + \varphi_3 + \pi)} \left[\rho_2\rho_3 + \frac{z r_1 \rho_3}{e^{j\theta} + r_1\rho_2} \, e^{j(\xi - 2\varphi_2)} \right]$$

en posant :

$$z e^{j\xi} = (1 - r_2^2), \qquad \theta = 2p - \varphi_2.$$

Il en résulte que leur construction est la suivante (fig. 12) :

A partir de O, on trace la droite OI faisant avec OX l'angle $\varphi_2 + \varphi_3 + \pi$, et on porte sur cet axe $OI = \rho_2\rho_3$, ce qui détermine le centre d'inversion I commun aux deux cercles Γ_A et Γ_B. On trace ensuite la droite IΔ, qui fait avec OI l'angle $\xi - 2\varphi_2$. Sur cette droite orientée, les extrémités des diamètres ont comme abscisses :

$$\text{pour } \Gamma_A \ \frac{z\rho_3}{r_1 + \rho_2}\,(\theta = 0) \qquad \frac{z\rho_3}{-r_1 + \rho_2}\,(\theta = \pi)$$

$$\text{pour } \Gamma_B \ \frac{z\rho_3 r_1}{1 + r_1\rho_2}\,(\theta = 0) \qquad \frac{z\rho_3 r_1}{-1 + r_1\rho_2}\,(\theta = \pi).$$

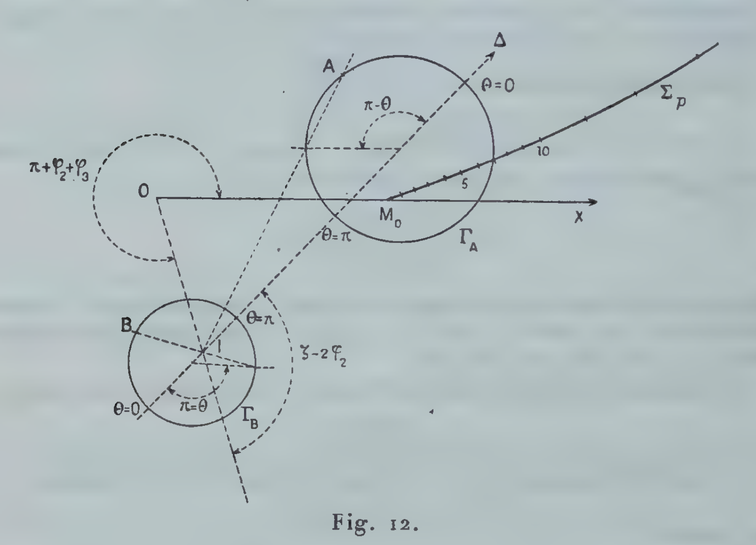


Fig. 12.

La graduation des cercles Γ_A et Γ_B s'obtiendra comme il a été indiqué plus haut dans le cas précédent.

L'affixe de IA est d'autre part : $-\frac{r_3 z e^{j\xi}}{r_1 e^{2jp} + r_2}$, celle de IB $-\frac{r_3 r_1 z e^{j\xi}}{e^{2jp} + r_1 r_2}$.

Il en résulte que l'expression $\rho'_1 e^{j\varphi'_1} = \frac{r_1 e^{2jp} + r_2}{e^{2jp} + r_1 r_2}$ a pour module et pour argument : $\rho' = \frac{1}{\rho_1}\frac{\overline{IB}}{\overline{IA}}$, $\varphi' = -\varphi_1 + \widehat{IA,IB}$, le facteur de réflexion de la lame est : $R = \left(\frac{\overline{MA}}{\overline{MB}}\right)^2\left(\frac{\overline{IB}}{\overline{IA}}\right)^2\frac{1}{\rho_1^2}$, la variation de phase par réflexion : $\varphi = -\varphi_1 + \widehat{IA,IB} + \widehat{MB,MA}$ et, si le support est transparent, le facteur de transmission est $T = T_0\frac{\overline{OM}}{\overline{MB}^2}\cdot\frac{\overline{M_0B_0}^2}{\overline{OM_0}}\cdot\left(\frac{\overline{IA}}{\overline{IA_0}}\right)^2 T_0$

(M_0, A_0, B_0, positions des points M, A, B, pour $p=q=0$, T_0 facteur de transmission du dioptre n_0/n_3 seul donc du support nu).

La figure 11 a été tracée en prenant : $n_0 = 1$, $n_1 = 1{,}77$, $n_2 = 1{,}28 - 4{,}68j$, $n_3 = 1{,}52$ (alumine sur lame mince d'aluminium).

III. — Les deux couches sont absorbantes

C'est le cas le plus compliqué, on ne peut donner de règles générales ; on a cependant avantage à utiliser la première forme, en cherchant point par point soit graphiquement, soit par le calcul, l'indicatrice du rapport r'_2 et en déduisant par une homothétie convenable le lieu des points A_q et B_q. On peut s'aider dans un tel cas de transformations de géométrie élémentaire. On peut écrire l'équation du lieu Γ du point G d'affixe r'_2 sous la forme suivante :

$$r'_2 = \mathrm{e}^{j\varphi_2}\left[\rho_2 + \frac{\rho_3 z \mathrm{e}^{j(\xi+\varphi_3-\varphi_2)}}{\mathrm{e}^{2jq} + r_2 r_3}\right]$$

qui fait apparaître le mode de construction suivant :

1° à partir de O tracer la droite OI faisant avec OX l'angle φ_3, sur cette droite porter $\mathrm{OI} = \rho_2$;

2° à partir de I et faisant avec OI l'angle $\xi + \varphi_3 - \varphi_2$ tracer la droite IΔ ;

3° avec I comme origine, IΔ comme axe des X, construire la spirale Γ' : $\mathrm{e}^{2jq} + r_2 r_3$;

4° de I comme centre d'inversion, et avec une puissance égale à $\rho_3 z$, chercher, point par point l'inverse de Γ' ;

5° la figure ainsi obtenue est transformée par symétrie par rapport à IΔ. On obtient par cette suite de transformations l'indicatrice Γ du point G. Ces constructions sont assez complexes, mais nous les indiquons car on peut, en gardant une bonne précision, remplacer dans un certain nombre de cas, la spirale Γ' par un cercle osculateur à cette spirale, ce qui simplifie beaucoup le tracé.

Généralisation au cas de couches multiples. — Pour des lames comportant un nombre de couches supérieur à 2, on utilisera le fait que le rapport $\frac{b_0}{a_0}$, écrit sous la forme :

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{r_1 \mathrm{e}^{2jp} + r'_2}{\mathrm{e}^{2jp} + r_1 r'_2}\left(r'_2 = \frac{r_2 \mathrm{e}^{2jq} + \frac{b'_3}{a'_3}}{\mathrm{e}^{2jq} + r_2 \frac{b'_3}{a'_3}} \right),$$

ne fait intervenir les couches sous-jacentes que par le rapport r_2. Dans ce rapport a'_3 et b'_3 sont les amplitudes complexes réfléchies et incidentes dans le milieu d'indice n_2, mesurées à la surface de sépa-

ration des milieux d'indice n_2 et n_3. En groupant les couches successives deux par deux à partir du support, et en opérant de proche en proche, on arrivera à trouver, par une suite de constructions pour deux couches, le facteur de réflexion des couches multiples. Le problème n'est simple à résoudre que si les couches sont transparentes.

Remarques générales. — La méthode graphique permet de voir, par l'aspect de l'épure, l'intérêt de telle ou telle association de lames minces, elle montre très rapidement la présence ou l'absence de minimum, les cas où ces minimum sont nuls. On peut également, du même coup, observer les variations de phase par réflexion qui peuvent présenter des anomalies curieuses ; nous en trouvons un exemple dans le cas où l'on a un minimum nul de facteur de réflexion : dans ce cas les courbes Σ et Γ_A (lieux de M et de A) se coupent en un point correspondant à des valeurs bien déterminées de $p\left(4\pi n_1 \frac{d_1}{\lambda}\right)$ et $q\left(4\pi n_2 \frac{d_2}{\lambda}\right)$. Si la longueur d'onde de la lumière utilisée varie, les épaisseurs restant fixes, les points M et A se déplacent. Au passage par le point de rencontre des deux courbes la phase subit un saut brusque. Une telle lame pourra donner, pour une longueur d'onde λ_1, une variation de phase de φ et, pour une longueur d'onde très voisine, une variation de phase de $\varphi \pm 2k\pi$ (k entier).

Conclusion. — Il nous a paru intéressant de montrer comment à l'aide de graphiques relativement simples, on pouvait déterminer les propriétés optiques théoriques des couches métalliques minces. Les équations dont on est parti pour obtenir la construction, sont les conséquences de la théorie électromagnétique de la lumière, il en résulte que les résultats obtenus pourront se généraliser toutes les fois que cette théorie s'applique.

L'article ci-dessus constitue le développement, accompagné de quelques compléments, d'une communication faite le 26 mai 1945 à la Section Méditerranéenne de la Société Française de Physique (9).

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Perrot. — *Annales de Physique*, **19** (1944), 150.
2. P. Rouard. — *Annales de Physique*, **7** (1937), 291.
3. Fosterling. — *Ann. der Phys.*, **30** (1937), 745.
4. D. Malé. — *Journ. de Phys.* [8], **6** (1945), 40 S.
5. M. Perrot. — *Revue d'Optique*, **33** (1945).
6. M. Perrot et P. Cotton. — *Annales de Physique*, **20** (1945), 585.
7. H. D. Polster. — *J. O. S. A.*, **36** (1946), 350.
8. J. Ortusi. — *Annales des Télécommunications*, **1** (1946), 73.
9. P. Cotton. — *Journ. de Phys.* [8], **6** (1945), 40 S.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 540, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. No 651. — 4-1947.

LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE AU VOISINAGE DE LA RÉSONANCE OPTIQUE

Par Robert LENNUIER
(Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne).

SOMMAIRE [1]. — On étudie la diffusion, par de la vapeur de mercure à très basse pression ($1,85 . 10^{-4}$ mm.) d'un rayonnement primaire dont les fréquences ν_1 sont très voisines des fréquences hyperfines de résonance ν_0 de la raie $\lambda = 2\,537$ Å du mercure. A cet effet le rayonnement émis par une lampe à vapeur de mercure émettant une raie λ 2 537 Å large et non autorenversée, est filtré par une cuve de quartz remplie de vapeur de mercure à une pression variable à volonté ; on supprime ainsi dans le spectre primaire des bandes plus ou moins larges autour de chaque centre hyperfin de la raie 2 537 Å ; les bandes transmises, écartées d'environ 10^{-2} Å du centre hyperfin le plus voisin, sont telles que l'interaction de résonance ne peut plus se produire malgré l'élargissement dû à l'effet Doppler d'agitation thermique. Seules interviennent des interactions de *diffusion* Rayleigh.

On étudie le rayonnement secondaire diffusé à angle droit du faisceau primaire, en mesurant son intensité et sa polarisation ; un champ magnétique H est appliqué aux atomes diffusants, parallèlement à la direction d'observation ; enfin une seconde cuve de quartz, également remplie de vapeur de mercure, est interposée sur le trajet du faisceau secondaire étudié ; suivant la valeur de la pression de la vapeur dans cette cuve, des bandes de fréquences plus ou moins larges entourant chaque fréquence hyperfine ν_0 sont supprimées dans le rayonnement analysé ; on peut ainsi déterminer la composition spectrale de celui-ci.

Les résultats obtenus sont les suivants :

a) Le rayonnement secondaire comprend non seulement les fréquences Rayleigh ν_1 (identiques, à l'élargissement Doppler près, aux fréquences primaires) mais aussi les fréquences hyperfines de résonance ν_0, et ceci même lorsqu'aucune interaction de résonance proprement dite n'a lieu.

b) Le rayonnement diffusé sur les fréquences Rayleigh ν_1 révèle une durée d'interaction qui n'est pas nulle, et reste mesurable ; on la trouve égale, en moyenne, à la moitié de l'inverse de l'écart des fréquences ν_1 et ν_0,

[1] Le travail exposé dans le présent Mémoire a fait l'objet d'une Thèse de Doctorat soutenue devant MM. le Doyen J. Cabannes, Louis de Broglie et F. Perrin à la Faculté des Sciences de Paris (1947).

soit $\frac{1}{2} \mid \nu_0 - \nu_1 \mid^{-1}$. Dans nos expériences la valeur correspondante était de l'ordre de 2.10^{-10} sec. ; cette durée tombe à des valeurs non décclables dès que les fréquences primaires s'écartent notablement des fréquences de résonance. On peut voir dans ce résultat un aspect de la 4e relation d'incertitude de Heisenberg.

c) Une fraction *incohérente* d'émission secondaire apparaît en diffusion, comme en résonance ; elle est due à la multiplicité des niveaux fondamentaux des isotopes impairs du mercure. Cette diffusion incohérente observée près de la résonance n'apparaît pas, comme on sait, loin de la résonance.

La *théorie* permet de prévoir assez bien l'ensemble de ces faits. En théorie classique, on peut prévoir l'émission de la fréquence propre de l'oscillateur mis en vibration par un rayonnement incident, à condition de ne pas négliger dans la solution de l'équation du mouvement de l'électron lié le terme correspondant aux oscillations propres ; l'intervention des durées $\mid \nu_0 - \nu_1 \mid^{-1}$ apparaît alors par la présence de facteurs de battements en $\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t$ dans l'expression de l'énergie de l'oscillateur. La théorie quantique retrouve les mêmes expressions en leur donnant la signification, plus correcte, de probabilités d'observation du système dans tel ou tel état : en particulier la probabilité pour l'atome diffusant de se trouver dans l'état excité, est proportionnelle à $\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t$ ce qui implique que l'atome ne peut rester dans cet état un temps supérieur à $\mid \nu_0 - \nu_1 \mid^{-1}$.

Par contre, on n'explique pas la différence essentielle que manifestent les émissions ν_0 et ν_1, du point de vue des durées d'interaction, lorsque l'on se contente du schéma quantique habituel de la diffusion :

$$E_m \to E_n \to E_m$$

(E_m niveau fondamental de l'atome, E_n niveau de résonance).

Un schéma serrant de plus près les faits est proposé, faisant intervenir un niveau *non stationnaire*, de très courte durée ; celui-ci peut être considéré comme une fluctuation d'énergie et de configuration électronique à partir du niveau stationnaire excité voisin, et on montre que conformément à la 4e relation d'incertitude l'atome ne peut rester dans un tel état pendant une durée supérieure à $h \mid E - E_n \mid^{-1}$; l'atome porté par absorption du photon primaire dans l'état (E) passe donc ensuite sur l'un des états stationnaires E_m ou E_n. Dans le premier cas il émet la raie Rayleigh, et la durée « courte » d'interaction apparaît. Dans le second cas il y a réémission de la raie de résonance mais seulement après une durée « longue » qui est la durée de vie moyenne du niveau de résonance.

INTRODUCTION

Lorsqu'un milieu transparent est traversé par un faisceau de lumière monochromatique, il devient la source d'un rayonnement secondaire émis dans toutes les directions et de même fréquence que le rayonnement primaire. C'est le phénomène de la diffusion molécu-

laire de la lumière, dont Lord Rayleigh donna en 1899 l'explication correcte en considérant que les particules diffusantes sont les molécules mêmes du milieu éclairé. L'étude expérimentale de la diffusion de la lumière ne se développa cependant que bien plus tard, après qu'eurent été surmontées par J. Cabannes (1913) les difficultés d'observation et de mesure liées à la faible intensité du rayonnement de diffusion moléculaire comparée à celle des rayonnements parasites qu'on ne savait pas éliminer. A partir de 1920, les recherches expérimentales et théoriques furent nombreuses. Elles ont été exposées et discutées par J. Cabannes dans son ouvrage *La Diffusion moléculaire de la Lumière* (1). A partir de 1928 la découverte de l'effet Raman attira l'attention des physiciens orientés vers l'étude de la diffusion de la lumière, et les recherches sur la « diffusion Rayleigh » furent quelque peu délaissées : la mesure de la fréquence des raies Raman et de leur polarisation donne sur la structure des molécules diffusantes de plus précieux renseignements que la mesure de la polarisation de la raie Rayleigh. Si certains problèmes difficiles, concernant par exemple la diffusion Rayleigh dans les liquides, soulevaient des difficultés qui n'ont pas été toutes résolues, le processus même de la diffusion Rayleigh paraissait clairement établi et bien expliqué par les théories classique et quantique.

La théorie classique explique la diffusion moléculaire par la mise en vibration forcée des électrons optiques des atomes ou molécules par le champ électrique alternatif lié à l'onde lumineuse incidente ; le moment dipolaire induit émet à son tour un rayonnement en cohérence de phase avec le rayonnement primaire ; le centre diffusant — atome ou molécule — est ainsi représenté par un oscillateur harmonique dont la fréquence propre ν_0 correspond à l'une des fréquences qu'est capable, sous certaines conditions, d'émettre ou d'absorber le milieu matériel considéré, la fréquence ν_1 du rayonnement primaire étant toujours choisie nettement différente de ν_0

La théorie quantique traite la diffusion comme un phénomène d'interaction (entre la matière et le rayonnement) du second ordre impliquant, en un processus unique, le passage de l'atome de son état fondamental à un état excité, suivi de son retour à l'état fondamental. Les relations auxquelles elle conduit sont plus correctes que celles que fournit la théorie classique, parce que la théorie quantique permet de tenir compte de l'influence, sur l'indice de réfraction, des diverses fréquences de résonance ν_0 de la particule diffusante ; à chacun des termes correspondants est affecté un coefficient, dit « intensité d'oscillateur », exprimant son importance relative. La théorie classique aussi bien que la théorie quantique traitent l'interaction de diffusion comme *instantanée* : l'absorption du rayonnement primaire et l'émission du rayonnement diffusé sont simultanées. L'expérience d'ailleurs exige également que la durée de l'interaction soit, sinon

identiquement nulle, du moins extrêmement courte ; si en effet on observe le rayonnement diffusé par un gaz sous la pression atmosphérique, dans une direction oy normale à la direction ox du faisceau incident, on trouve que le rayonnement diffusé est totalement polarisé dans le plan xoy, à quelques millièmes près (gaz monoatomiques) ou à quelques centièmes près (gaz diatomiques). Or, à la pression considérée, la durée moyenne entre deux chocs successifs subis par une molécule est de l'ordre de 10^{-10} sec. ; si l'interaction de diffusion avait une durée supérieure à 10^{-11} sec., l'action dépolarisante des chocs se ferait sentir. Pour la même raison l'application aux molécules diffusantes d'un champ magnétique parallèle à la direction d'observation oy, reste sans aucune influence sur la polarisation du rayonnement diffusé.

Si la fréquence du rayonnement primaire, au lieu d'être très différente des fréquences d'absorption du milieu traversé vient coïncider avec l'une d'elles ν_0, le phénomène observé présente de tout autres caractères. Pour n'avoir pas à faire intervenir les complications introduites par les niveaux de vibrations multiples associés, pour une molécule polyatomique, à chaque niveau électronique, nous considérerons seulement le cas des gaz ou vapeurs monoatomiques — pratiquement, des vapeurs métalliques sous faibles pressions ; les faibles pressions sont rendues nécessaires par la très forte absorption que subit, en traversant la vapeur, le rayonnement de fréquence ν_0 ; d'autres raisons sur lesquelles nous reviendrons imposent également cette condition. Il y a là une première différence avec l'étude classique de la diffusion Rayleigh dont nous venons de parler : celle-ci serait pratiquement inobservable sur les vapeurs métalliques à basse pression éclairées par un rayonnement primaire de fréquence ν_1 éloignée de la fréquence ν_0. Au contraire si ν_1 coïncide avec ν_0, on observe une réémission extrêmement intense, dans toutes les directions, et avec la même fréquence ; c'est le phénomène de la résonance optique découvert et étudié tout d'abord par R. W. Wood (1905). Or, à l'inverse de ce qui se passe pour la diffusion Rayleigh, la polarisation du rayonnement de résonance émis à angle droit du faisceau primaire est *très sensible à l'action du champ magnétique* : dans le cas du mercure et de sa raie de résonance 2 537 Å par exemple, un champ magnétique d'une fraction de gauss appliqué à la vapeur en résonance modifie de manière sensible la polarisation du rayonnement réémis (2). Ce phénomène est lié à la *durée non nulle* de l'interaction de résonance. Supposons le champ magnétique H dirigé suivant oy (direction d'observation) et envisageons le cas d'un atome de niveau fondamental unique (nombre quantique interne total nul compte tenu du spin nucléaire) le niveau de résonance subissant une décomposition du type Zeeman normal. Le rayonnement primaire étant polarisé rectiligne (vibration suivant oz) son absorption et la réémission du

rayonnement de résonance ont lieu par l'intermédiaire des composantes circulaires inverses σ_D et σ_G liées au champ H. Si celui-ci est évanouissant et à la limite nul, la cohérence de phase maintenue durant toute l'interaction de résonance permet à chaque paire de composantes σ inverses de reconstituer par interférence un rayonnement polarisé rectiligne vibrant suivant *oz*. Si H n'est pas nul, tout en restant faible, les fréquences des vibrations circulaires inverses sont respectivement diminuées et augmentées de la quantité $\Delta\nu_H = \frac{e}{4\pi m} g\text{H}$ (g facteur de décomposition de Landé), en sorte que le rayonnement réémis un temps t après l'absorption se présente, par l'interférence des deux composantes σ, comme une vibration rectiligne dont la direction a tourné autour de *oy* et fait avec *oz* un angle $\theta = \frac{e}{2m} g\text{H}t$.

L'effet statistique de ces réémissions qui s'échelonnent, à partir de $t = 0$, avec une probabilité égale à $e^{-t/\tau}$ (τ définissant la *durée de vie moyenne* de l'atome sur son niveau de résonance) est une dépolarisation du rayonnement de résonance ; si l'on analyse celui-ci par un prisme biréfringent séparant les vibrations parallèles à *oz* (dont nous désignerons par I l'intensité) des vibrations parallèles à *ox* (intensité i), on peut définir l'état de polarisation du rayonnement reçu dans la direction *oy* par la grandeur « polarisation » $\text{P} = \frac{\text{I} - i}{\text{I} + i}$.

On déduit alors aisément des considérations précédentes (3) que :

$$\text{P} = \frac{\text{P}_0}{1 + \left(\frac{e}{m} g\text{H}\tau\right)^2} \tag{1}$$

le facteur P_0 étant dû au fait que, même en champ nul, la polarisation n'est généralement pas totale (nous reviendrons plus loin sur l'origine de cette dépolarisation en champ nul).

De la mesure expérimentale de P on peut déduire la valeur de τ. Pour le mercure et le niveau $^3\text{P}_1$ correspondant à la raie de résonance 2 537 Å on trouve (4) :

$$\tau = 1{,}1.10^{-7} \text{ sec.}$$

Un champ de 3 gauss suffit pour dépolariser complètement le rayonnement de résonance émis dans la direction de ce champ. La valeur non nulle de la durée de l'interaction de résonance se manifeste d'ailleurs aussi par l'effet dépolarisant des chocs, qui se fait sentir dès que la pression de la vapeur en résonance n'est plus extrêmement basse (5) ; enfin des expériences effectuées sur des jets atomiques (6) (7) ont profité des grandes valeurs que peut avoir τ pour certains éléments (jusqu'à 10^{-5} sec.) pour *étaler* dans l'espace la réémission de résonance.

Les phénomènes de la diffusion Rayleigh et de la résonance optique apparaissent donc avec des caractères très différents liés principalement à la durée de l'interaction. Si cependant on fait tendre la valeur ν_1 de la fréquence du rayonnement primaire vers la valeur ν_0 d'une fréquence de résonance, on doit s'attendre semble-t-il à passer sans discontinuité du phénomène de la diffusion à celui de la résonance; du point de vue des intensités ce passage ne soulève pas de difficulté : l'intensité diffusée croît lorsque ν_1 se rapproche de ν_0, suivant une loi qui au voisinage de ν_0 prend la forme classique :

$$I_D(\nu_1) = \frac{C^{te}}{(\nu_1 - \nu_0)^2 + \Gamma_0^2}$$

la constante d'amortissement $4\pi\Gamma_0$ étant précisément l'inverse de la durée de vie moyenne τ du niveau de résonance. Mais on conçoit moins bien la transition des durées nulles ou infiniment courtes de l'interaction de diffusion aux durées finies de celle de résonance. Or si les recherches théoriques et expérimentales sur la résonance pure ou la diffusion loin de la résonance sont nombreuses, on n'en trouvait par contre aucune, à notre connaissance, sur le passage de l'une à l'autre. C'est ce domaine de transition que nous nous sommes donné pour tâche d'étudier.

Les premières expériences exécutées dans ce but (1943) nous mirent en présence de phénomènes nouveaux (8) qui nous amenèrent à revoir les théories classique et quantique des interactions entre la matière et le rayonnement au voisinage de la résonance optique (9) ; nous pûmes ainsi expliquer ces résultats, déterminer les précautions expérimentales à prendre pour en rendre incontestable l'interprétation et prévoir un effet jusqu'alors négligé de la diffusion Rayleigh (émission de la raie de résonance en même temps que de la raie Rayleigh). Les mesures, reprises avec une précision meilleure et en tenant compte de cet examen critique, nous ont permis de confirmer nos prévisions théoriques (10) tout en posant de nouvelles questions auxquelles nous n'avons actuellement pas encore entièrement répondu (voir, *in fine*, « Conclusions »).

Il nous paraît préférable, pour la clarté de l'exposition, de respecter l'ordre suivant lequel se sont succédées ces recherches et de diviser ce mémoire en trois parties correspondant respectivement aux trois étapes que nous venons de mentionner.

I. — Premières expériences.

Comme la résonance proprement dite, la diffusion dans son voisinage immédiat ne peut être observée que sur des milieux de très faible densité ; pratiquement, on aura recours aux vapeurs métalli-

ques sous des pressions d'une fraction de millimètre de mercure; des pressions plus élevées (quelques centimètres par exemple) entraîneraient d'une part une absorption trop forte des radiations de fréquences voisines de celle de la résonance, d'autre part la formation en proportion non négligeable de paires de Van der Walls (entre deux atomes à l'état fondamental) et de pseudo-molécules excitées (entre un atome excité et un atome normal) d'où résultent un élargissement de la raie de résonance et l'émission de bandes de fluorescence.

Si la pression ne doit pas être supérieure à l'ordre de grandeur du millimètre de mercure, elle ne doit pas non plus descendre très au-dessous de 10^{-4} mm. : dès que l'on s'écarte de la résonance, la diffusion qui apparaît se présente avec une intensité incomparablement plus faible ; celle-ci étant proportionnelle à la densité du milieu diffusant, on est amené à ne pas réduire trop fortement la pression.

Nous avons adopté la vapeur de mercure comme milieu diffusant, et utilisé le domaine spectral de la raie de résonance $\lambda = 2\,537$ Å. La raie de résonance 2 537 Å n'est pas simple ; elle possède une structure hyperfine complexe se réduisant en gros à cinq composantes écartées les unes des autres de 10^{-2} Å environ. Cette structure est due au mélange des six isotopes qui constituent le mercure; les raies de résonance $^1S - {}^3P_1$ correspondant respectivement à chacun de ces isotopes sont, d'une part déplacées les unes par rapport aux autres par effet des masses nucléaires différentes, d'autre part dédoublées (isotope 199) ou détriplées (isotope 201) par suite des diverses associations possibles entre le nombre quantique interne de l'atmosphère électronique dans l'état $^3P_1$ $(J = 1)$ et le spin nucléaire non nul des isotopes impairs (1/2 pour l'isotope 199, 3/2 pour l'isotope 201).

On obtient ainsi (11) le schéma de la figure 1 représentant les positions respectives, la composition et les intensités relatives pour cent de chacune des cinq composantes (X provenant d'un isotope pair, A et B de l'isotope 199, *ab* et *c* de l'isotope 201).

Cette structure complexe de la raie 2 537 Å entraîne de sérieux inconvénients par les complications qu'elle introduit ; il résulte en outre de la dégénérescence de l'état fondamental des isotopes impairs (spin nucléaire non nul) une notable proportion de réémissions incohérentes (12), venant accroître la complexité du rayonnement secondaire et abaisser son taux de polarisation en champ nul.

Malgré ces inconvénients (dont le dernier se retrouverait, en fait, avec n'importe quel autre métal) l'adoption du mercure se justifie par l'extrême facilité avec laquelle il permet de réaliser les pressions de vapeur convenables et la possibilité d'obtenir sans difficulté une source de rayonnement primaire particulièrement adaptée aux recherches en vue. La nécessité d'opérer dans le domaine ultra-violet ne

soulève pas d'obstacle sérieux : toute l'optique doit être en quartz (cristallin ou fondu), le récepteur étant la plaque photographique ; les émulsions « Superfulgur » des Etablissements Guilleminot sont encore très sensibles aux longueurs d'ondes voisines de 2 537 Å, et leur grande rapidité en justifiait l'usage de préférence à celui d'émulsions plus fines (malgré l'emploi de ces plaques rapides nos poses duraient couramment plusieurs heures).

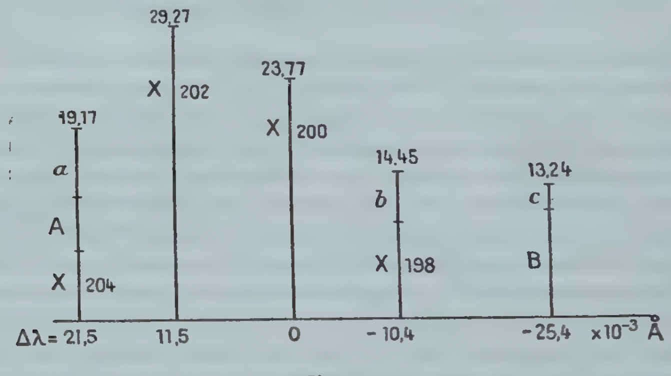


Fig. 1.

Description du montage. — Le montage est disposé suivant deux axes rectangulaires ox, oy, se coupant au sein de la valeur de mercure diffusante. Celle-ci est contenue dans un tube-laboratoire que nous désignerons dans la suite par T. Le long de l'axe Ox qui définit la direction du faisceau primaire, sont successivement disposés (voir fig. 6, IIIe Partie) : la source S du rayonnement 2 537 Å, placée au foyer d'une lentille de quartz L_1 ; une cuve C_1 de 10 cm. de long fermée par des fenêtres de silice fondue à faces planes et parallèles, et contenue dans un four électrique cylindrique ; C_1 est remplie uniquement par la vapeur de mercure émise par une goutte de mercure située au fond d'un appendice qui passe à travers le four cylindrique et peut être portée à une température inférieure à celle de l'ensemble par un second four. A la suite de C_1 une seconde lentille de quartz L_2 identique à L_1 (diamètre 4 cm., distance focale 18,3 cm. pour 2 537 Å) concentre le faisceau primaire à l'intérieur du tube T, en O. Le long de oy et à la suite de T se trouvent : un prisme biréfringent de Wollaston et l'appareil photographique. L'objectif de chambre est formé de deux lentilles plan-convexes de quartz accolées, ayant chacune 5 cm. de diamètre et 18,3 cm. de distance focale. Autour de T est disposée une paire de bobines de Helmholtz permettant de plonger la vapeur diffusante dans un champ magnétique uniforme, de direc-

tion oy, et pouvant aller jusqu'à 200 gauss ; des bobines auxiliaires non reproduites sur le schéma, d'axes respectifs ox et oz, permettent de compenser le champ terrestre.

Le *tube-laboratoire* T est un tube en croix, l'une des extrémités de chaque branche étant recourbée et amincie en forme de corne (piège contre la lumière parasite), l'autre extrémité étant fermée par une glace de quartz fondu, plane à faces parallèles et sans biréfringence ; tout le tube est en quartz ; l'une des branches se prolonge par un tube en U renversé, dont l'extrémité fermée contient la goutte de mercure ; celle-ci sera, dans la plupart des expériences, plongée dans un thermostat contenant de la glace fondante. Toutes précautions avaient été prises pour que la vapeur de mercure qu'il renferme soit parfaitement pure et qu'en dehors de cette substance, un vide parfait règne à son intérieur. Diamètre des fenêtres d'entrée et de sortie : 30 mm. ; distance de ces fenêtres au point O de croisement des axes : 45 mm.

La *source S* est constituée par une petite ouverture rectangulaire de $0{,}5 \times 5$ mm² (grand côté parallèle à oy) découpée par un diaphragme dans la partie la plus lumineuse d'une lampe Otens des Etablissements Gallois et Cie.

Cette lampe est un tube en forme d'étrier qui fonctionne sous une pression très basse de vapeur de mercure (de l'ordre de 0,1 mm., sa température n'excédant pas 80°) et est alimenté sous haute tension par un transformateur de 500 watts fournissant à vide 5 000 volts ; la tension d'amorçage est de 2 500 volts environ, celle de fonctionnement de régime de 600 volts aux bornes du tube ; le courant dans le tube est d'environ 50 mA. Dans ces conditions le rayonnement émis se compose des raies principales du spectre du mercure et, avec une intensité dépassant de beaucoup celle des autres raies, des deux raies de résonance 1 849 Å et 2 537 Å.

La première (1 849 Å) n'*intervient rigoureusement pas dans nos expériences* ; les plaques photographiques utilisées sont en effet totalement insensibles au rayonnement 1 849 Å que pourrait réémettre la vapeur du tube T sous l'effet de ce rayonnement primaire : la sensibilité des plaques tombe brutalement entre 2 400 et 2 300 Å et est nulle au-dessous de 2 250 Å (La radiation 1 849 Å ne parvient d'ailleurs pas dans la région observée de la vapeur du tube T car elle est beaucoup plus rapidement absorbée que la raie 2 537 Å ; le coefficient d'absorption k_0 (voir sa définition IIIe partie) de la vapeur de mercure est 30 fois plus grand pour 1 849 Å que pour 2 537 Å. Enfin l'oxygène atmosphérique et le quartz l'absorbent notablement).

Nous avons d'ailleurs tenu à vérifier directement que les phénomènes observés restent identiques lorsque l'on interpose sur le trajet du faisceau primaire une lame de gélatine qui arrête totalement la radiation 1 849 Å.

La raie 2 537 Å émise a une intensité 1 000 fois plus grande que celle de la raie la plus voisine (2 482 Å) ; étant donné la très basse pression de vapeur diffusante du tube T ($1,85.10^{-4}$ mm.) il n'y a rigoureusement que la raie 2 537 Å qui puisse être réémise par la vapeur de T ; aussi avons-nous pu éviter l'emploi d'un monochromateur, la vapeur diffusante constituant en l'occurrence le plus sélectif de ces appareils.

La raie 2 537 Å émise par la lampe-source est large : dans les conditions normales de son fonctionnement, sa structure hyperfine est élargie en une petite bande d'environ $6,5.10^{-2}$ Å de largeur ; nous avons mesuré celle-ci avec un interféromètre de Perot et Fabry à lames de quartz aluminées (la distance des composantes hyperfines extrêmes de la raie 2 537 Å non élargie est de $4,7.10^{-2}$ Å) ; sauf sur ses bords, l'intensité le long de cette étroite bande est grossièrement uniforme (légèrement renforcée autour des centres hyperfins d'abscisses 21,5 ; 11,5 et 0×10^{-3} Å, fig. 2). Malgré cet élargissement l'auto-renversement autour de chaque centre hyperfin est inexistant ou très faible (au plus de l'ordre de grandeur de la demi-largeur due à l'élargissement par effet Doppler, soit 10^{-3} Å) ; nous avons pu observer la réémission de résonance pure excitée par ce rayonnement dans la vapeur du tube T pour des pressions infimes de cette dernière ; la goutte de mercure du tube T avait été élevée à la température de — 100°, après 48 heures passées dans l'air liquide, au bout desquelles nous avions constaté la disparition de toute réémission ; l'émission de résonance apparut alors avec une pose photographique d'une heure ; la goutte de mercure ayant été réchauffée jusqu'à — 39°, température de fusion, la résonance apparut en quelques secondes de pose.

Si l'on interpose la cuve C_1 sur le faisceau primaire, la pression de la vapeur de mercure contenue dans cette cuve restant faible (de l'ordre de 10^{-3} mm.) on obtient à la sortie de C_1 un rayonnement dans lequel les centres des composantes hyperfines de 2 537 Å ont été supprimés par absorption ; on peut en augmentant la pression dans C_1, supprimer autour de chaque centre hyperfin une bande de fréquences de plus en plus large (fig. 2) ; on passe ainsi de l'*excitation de résonance* pure, due aux centres hyperfins (ν'_0), (ν''_0), etc., à l'excitation par des fréquences (ν'_1), (ν''_1), etc., de plus en plus éloignées des fréquences de résonance. L'accroissement de la pression p_1 dans la cuve C_1 doit donc nous faire passer progressivement de la résonance pure à la diffusion Rayleigh à travers un domaine très étroit de fréquences (d'une largeur, dans l'échelle des longueurs d'ondes, de l'ordre de 10^{-2} Å) ; l'élargissement de la raie 2 537 Å fournie par la source, en une bande couvrant les cinq composantes hyperfines, doit donc nous permettre, par le jeu de la cuve sélective C_1, d'isoler ces

bandes étroites de fréquences (ν_1) très voisines des fréquences propres (ν_0), mais distinctes d'elles, et sur lesquelles nous présumons que doivent apparaître des caractères marquant le passage de l'interaction de résonance à celle de diffusion.

Nous avons cherché, pour compléter l'étude de notre source, s'il était possible de faire apparaître la structure hyperfine de la raie émise en modifiant les conditions de son excitation. Une sous-alimentation de l'arc reste inefficace ; mais un refroidissement au-dessous de 0° C. des régions du tube voisines de celle que nous utilisions comme source, a permis d'obtenir le résultat cherché (le refroidissement a été produit en faisant tomber de l'éther goutte à goutte sur la partie du tube à refroidir, la forme de la lampe se prêtant mal à un refroidissement par circulation d'eau). Le rayonnement 2 537 Å émis dans ces conditions est totalement absorbé par la cuve C_1 à 0° C., ce qui prouve qu'il se réduit aux composantes hyperfines ; nous avons

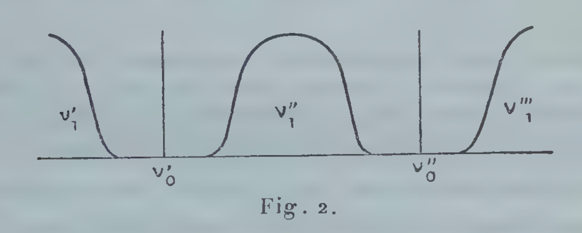


Fig. 2.

observé directement celles-ci en formant les anneaux de l'interféromètre de Perot et Fabry avec des lames d'air d'épaisseur 5 mm. et 10 mm. (avec cette dernière il y a déjà superposition des systèmes d'anneaux correspondant aux diverses composantes, mais le pouvoir de résolution meilleur permet d'observer des anneaux très fins, bien séparés, dont les diamètres sont en accord avec les écarts des centres hyperfins donnés par divers auteurs (11) et représentés fig. 2).

Résultats des premières expériences. — Comme nous l'avons précisé dans l'Introduction, il s'agit ici d'expériences effectuées dans un but d'exploration en vue d'orienter des considérations théoriques et de préparer des expériences définitives.

Le tube T est à la température ambiante, la goutte de mercure qu'il contient est à 0° C. Le champ magnétique est parallèle à *oy* et vaut 3 gauss ; dans ces conditions le rayonnement de résonance est totalement dépolarisé. La polarisation du rayonnement réémis est mesurée par comparaison photométrique des éclairements fournis sur la plaque photographique, respectivement par chacun des deux faisceaux (I) et (*i*) séparés par le prisme de Wollaston. Pour ces mesures préliminaires nous ne disposions pas encore de l'échelon de densités optiques que nous avons fait construire en vue des mesures

définitives (IIIe partie); la comparaison des plaques photographiques était faite par la méthode d'égalisation des densités par variation des temps de pose, méthode peu sûre par suite de l'impossibilité de définir un facteur de Schwartzchild unique le long de la caractéristique; les résultats ne sont donc valables qu'à 10 o/o près environ.

1° Cuve C_1 non interposée. La polarisation du rayonnement réémis est *très faible*, mais cependant non nulle (1) $(P = \frac{1-i}{1+i} \# 0,10)$.

2° Cuve C_1 interposée, sa goutte de mercure portée à une température t_1 (pression p_1) le reste de la cuve à une température légèrement supérieure. La polarisation du rayonnement réémis *augmente* à mesure que t_1 croît.

Le tableau suivant donne l'allure de la variation :

t_1	(C_1 escamotée)	46°	61°	86°
P	0,10	0,40	0,70	0,73
$(\nu_0 - \nu_1)$ . .	1,3	1,7	2,0	2,5 × 10^9 sec.$^{-1}$

La dernière ligne indique l'ordre de grandeur du renversement imposé par C_1, autour de chaque centre hyperfin, à la raie excitatrice transportée par le faisceau primaire; la demi-largeur de l'étalement spectral dû à l'effet Doppler d'agitation thermique des atomes, est $\frac{\Delta\nu_D}{2} = 0,5.10^9$ sec.$^{-1}$ (soit $1,1.10^{-3}$ Å) (2). On voit donc que le rayonnement réémis se polarise, dans le champ de 3 gauss, à mesure que les fréquences excitatrices ν_1 s'écartent de chaque centre hyperfin, la polarisation n'apparaissant nettement que lorsque les fréquences du rayonnement primaire se distinguent suffisamment des fréquences propres élargies par effet Doppler. Nous assistons là au passage de la résonance pure (domaine de superposition des fréquences primaires et des fréquences propres) à la diffusion Rayleigh. Dès qu'elle devient observable (c'est-à-dire dès qu'elle n'est plus masquée par la résonance pure) l'interaction de diffusion se manifeste avec une durée beaucoup plus courte que 10^{-7} sec., puisque sa polarisation apparaît avec un champ de 3 gauss appliqué suivant *oy*.

3° Si, maintenant fixe la température t_1 de C_1, on augmente la valeur de H, on constate que la polarisation ne varie pas sensiblement tant que H reste faible (H < 20 gauss) puis décroît lentement lorsque H continue à augmenter : il faut des champs de plusieurs dizaines de gauss pour diminuer de quelques centièmes la valeur de P, et de plusieurs centaines de gauss pour l'annuler.

Cette expérience suggère que l'interaction de diffusion au voisinage

(1) Le rayonnement primaire traverse en effet 4,5 cm. de vapeur dans le tube T avant de parvenir dans la région observée.

(2) Le calcul de ces données sera indiqué dans la IIIe partie.

de la résonance n'est pas instantanée, et qu'elle possède une durée mesurable.

La relation (1) (p. 237) valable pour le rayonnement de résonance :

$$P = \frac{P_0}{1 + \left(\frac{e}{m} gH\tau\right)^2} \tag{1}$$

n'est certainement plus applicable à la diffusion ; elle peut provisoirement nous servir, néanmoins, à préciser un ordre de grandeur de la durée Δt de l'interaction de diffusion en substituant Δt à τ dans (1). On obtient des valeurs de l'ordre de 3.10^{-10} sec., très inférieures à la durée de l'interaction de résonance ($\tau = 1{,}1.10^{-7}$ sec.). Les durées Δt ainsi déterminées semblent d'ailleurs décroître lorsque croissent les écarts ($|\nu_1 - \nu_0|$) entre les fréquences du rayonnement primaire et les fréquences de résonance.

Enfin nous pouvons remarquer que ces valeurs Δt sont du même ordre de grandeur que les inverses $\frac{1}{(|\nu_1 - \nu_0|)}$ des écarts moyens entre les fréquences.

Nous entrevoyons par conséquent, à la lumière de ces expériences préliminaires encore trop sommaires, l'existence d'un phénomène nouveau (1) : l'*interaction de diffusion ne serait pas instantanée*, *elle posséderait une durée moyenne finie*, *mesurable au voisinage de la résonance*, *et fonction décroissante des écarts* ($\nu_1 - \nu_0$).

C'est guidé par ce résultat que nous allons aborder le problème du point de vue théorique, avant de reprendre de manière critique et avec plus de précision l'étude expérimentale de ces phénomènes.

II. — Théorie de la diffusion au voisinage de la résonance.

Dans cette seconde partie nous examinerons successivement le problème de l'interaction entre la matière et le rayonnement au voisinage de la résonance, du point de vue de la théorie classique (A),

(1) En même temps que nous obtenions ces résultats, P. Soleillet et J. Ploquin en obtenaient d'analogues en cherchant à exciter la résonance de la vapeur de cadmium par la raie 2 288 Å fournie par une source qui provoquait un auto-renversement partiel de cette raie (*C. R.*, **217** (1943), 369). D'autre part, nous pensons que les résultats inexpliqués obtenus bien avant par P. Soleillet sur la dépolarisation du rayonnement de résonance 2 288 Å du cadmium (*C. R.*, **187** (1928), 214) doivent être attribués également à l'apparition, à côté de l'interaction de résonance pure, d'une interaction de diffusion.

puis du point de vue de la théorie quantique (B), enfin le rôle joué par l'effet Doppler dû à l'agitation thermique des atomes dans l'apparition soit de l'interaction de résonance soit de celle de la diffusion Rayleigh (C).

(A). — Nous nous placerons d'abord au point de vue de la théorie électromagnétique classique. Pour celle-ci, l'atome est assimilable à un oscillateur de fréquence propre ν_0, la particule en vibration étant un électron dont nous désignerons la charge par ε (U.E.S. C.G.S.), la masse par m, l'élongation par x.

Nous rappellerons d'abord quelques résultats bien connus (voir par exemple Louis de Broglie (13)).

a) *Emission dipolaire.* — L'électron exécutant librement ses oscillations de fréquence propre, un moment dipolaire variable $\vec{\mathfrak{X}}$ apparaît :

(2) $$\vec{\mathfrak{X}} = \varepsilon x_0 \cos 2\pi(\nu_0 t + \varphi)$$

l'énergie rayonnée par unité de temps par le dipôle est :

(3) $$-\frac{dW}{dt} = \frac{16\pi^4\nu_0^4\varepsilon^2}{3c^3}x_0^2 \quad (c \text{ vitesse de la lumière dans le vide})$$

et l'énergie de l'oscillateur :

(4) $$W = 2\pi^2 m\nu_0^2 x_0^2.$$

En réalité par suite de son rayonnement, l'oscillateur ne conserve pas indéfiniment cette énergie. On a, à un instant quelconque :

(5) $$\frac{dW}{dt} = -\frac{8\pi^2\nu_0^2\varepsilon^2}{3mc^3}W$$

en sorte que l'énergie décroît exponentiellement suivant la loi :

(6) $$W = W_0 e^{-4\pi\Gamma_0 t}$$

avec :

(7) $$4\pi\Gamma_0 = \frac{8\pi^2\varepsilon^2\nu_0^2}{3mc^3}.$$

La quantité $\tau = \frac{1}{4\pi\Gamma_0}$ définit la *durée de vie moyenne* de l'oscillateur en rayonnement.

Le champ électrique rayonné $\vec{E}$ a une amplitude qui décroît comme $e^{-2\pi\Gamma_0 t}$ et peut s'écrire, en introduisant les grandeurs complexes conjuguées $\vec{\mathscr{E}}$ et $\vec{\mathscr{E}}^*$ telles que :

(8) $$\begin{cases} \vec{E} = \vec{\mathscr{E}} + \vec{\mathscr{E}}^* \\ \vec{\mathscr{E}} = \vec{\mathscr{E}}_0 e^{-2\pi_0\Gamma_0 t} e^{2\pi i\nu_0 t}. \end{cases}$$

L'émission dipolaire n'est donc pas strictement monochromatique et la décomposition spectrale de l'onde émise peut être représentée par l'intégrale de Fourier :

$$\vec{\mathcal{E}} = \int_0^\infty \vec{A}(\nu) e^{2\pi i \nu t} d\nu \tag{9}$$

avec :

$$\vec{A}(\nu) = \frac{\vec{\mathcal{E}}_0}{2\pi i(\nu_0 - \nu) - 2\pi\Gamma_0}. \tag{10}$$

La fraction d'énergie finalement rayonnée dans le domaine des fréquences ν, $\nu + d\nu$ est :

$$\frac{dw_\nu}{W_0} = \frac{\Gamma_0 d\nu}{\pi[(\nu_0 - \nu)^2 + \Gamma_0^2]}. \tag{11}$$

Il y a donc émission d'une raie de *largeur naturelle* $2\Gamma_0$ et de fréquence centrale ν_0.

b) *Diffusion cohérente.* — Supposons l'oscillateur précédent initialement au repos (ce qui « correspond » à l'atome sur son niveau fondamental) et recevant à partir de l'instant $t = 0$ le rayonnement monochromatique représenté par son champ électrique au point considéré :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi(\nu_1 t + \varphi) \tag{12}$$

(Les oscillations sont assez petites par rapport à la longueur d'onde pour que la phase $2\pi\varphi$ reste la même au cours du mouvement de l'électron).

Négligeant d'abord tout amortissement, on peut représenter le mouvement de l'électron par l'équation différentielle :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + 4\pi^2\nu_0^2 x = \varepsilon E_0 \cos 2\pi(\nu_1 t + \varphi). \tag{13}$$

Il est d'usage lorsque l'on étudie la diffusion de la lumière, de ne retenir de la solution de (13) que le terme contenant la fréquence imposée, et d'écrire :

$$x = \frac{\varepsilon E_0}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu_1^2)} \cos 2\pi(\nu_1 t + \varphi) \tag{14}$$

auquel correspond le moment électrique induit :

$$\vec{\mathfrak{X}} = \varepsilon x = \varepsilon x_0 \cos 2\pi(\nu_1 t + \varphi). \tag{15}$$

L'énergie diffusée par seconde sous forme de rayonnement secondaire de *fréquence Rayleigh* ν_1 est donc :

(16) $$\Delta W_1 = \frac{16\pi^4\nu_1^4}{3c^3}\varepsilon^2 x_0^2 = \frac{\varepsilon^4\nu_1^4 E_0^2}{3m^2c^3(\nu_0^2-\nu_1^2)^2}.$$

On y reconnaît, lorsque $\nu_1 \ll \nu_0$, la loi en $1/\lambda_1^4$ de Lord Rayleigh.

Mais en procédant ainsi on néglige systématiquement un terme contenant la fréquence propre ν_0 de l'oscillateur, et nous verrons par la suite qu'il est essentiel, pour interpréter correctement les résultats des calculs, d'écrire la solution de (13) sous sa forme complète :

(17) $$x = \frac{\varepsilon E_0}{4\pi^2 m(\nu_0^2-\nu_1^2)}\cos 2\pi(\nu_1 t+\varphi) + B\cos 2\pi(\nu_0 t+\delta).$$

Ecrivant qu'à $t=0$ l'oscillateur est au repos on a :

(18) $$\left\{\begin{aligned} B &= -\frac{\varepsilon E_0}{4\pi^2 m(\nu_0^2-\nu_1^2)}\sqrt{1-\frac{\nu_0^2-\nu_1^2}{\nu_0^2}\sin^2 2\pi\varphi} \\ \operatorname{tg} 2\pi\delta &= \left(1-\frac{\nu_0-\nu_1}{\nu_0}\right)\operatorname{tg} 2\pi\varphi. \end{aligned}\right.$$

Puisque nous nous intéressons à la diffusion au voisinage immédiat de la résonance, nous tiendrons compte de la condition l'exprimant :

$$|\nu_0-\nu_1| \ll \nu_0$$

(En nous interdisant ici l'égalité de ν_0 et de ν_1 puisque nous négligeons pour l'instant tout terme d'amortissement).

On a alors :

(18 *bis*) $$\left\{\begin{aligned} B &= -\frac{\varepsilon E_0}{4\pi^2 m(\nu_0^2-\nu_1^2)} \\ \delta &= \varphi \end{aligned}\right.$$

(19) $$x = \frac{\varepsilon E_0}{4\pi^2 m(\nu_0^2-\nu_1^2)}[\cos 2\pi(\nu_1 t+\varphi) - \cos 2\pi(\nu_0 t+\varphi)]$$

qui peut encore s'écrire :

(19 *bis*) $$x = \frac{\varepsilon F_0}{2\pi^2 m(\nu_0^2-\nu_1^2)}\sin\pi(\nu_0-\nu_1)t\,\sin 2\pi\left(\frac{\nu_0+\nu_1}{2}t+\varphi\right).$$

Sur la forme (19) on lit que, du point de vue de sa composition spectrale, l'oscillateur possède les fréquences ν_0 et ν_1 : *le rayonnement diffusé les fera apparaître toutes deux par conséquent*, en sorte qu'il faut prévoir la présence, à côté de la raie Rayleigh de fréquence ν_1, de la raie « de résonance » de fréquence ν_0.

Sur la forme (19 *bis*) on lit que l'amplitude de l'oscillateur subit des battements de période très longue devant celle des vibrations :

$$(20) \qquad x_0 = \frac{\varepsilon E_0}{2\pi^2 m \mid \nu_0^2 - \nu_1^2 \mid} \mid \sin \pi(\nu_0 - \nu_1)t \mid$$

en sorte que l'énergie de l'oscillateur subit également des battements de fréquence $\mid \nu_0 - \nu_1 \mid$:

$$(21) \qquad W = 2\pi^2 m \left(\frac{\nu_0 + \nu_1}{2}\right)^2 x_0^2 = \frac{\varepsilon^2 E_0^2}{8\pi^2 m(\nu_0 - \nu_1)^2} \sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t.$$

L'oscillateur passe donc par un état de repos à des instants espacés de la période $\frac{1}{\mid \nu_0 - \nu_1 \mid}$. Nous retrouverons des termes de battements identiques lorsque nous aborderons le problème par la théorie quantique, et nous leur donnerons alors leur interprétation correcte exacte.

L'énergie diffusée par seconde apparaît à la fois sur ν_1 et sur ν_0. Elle a la valeur *moyenne* :

$$(22) \qquad \Delta W_1 = \frac{\varepsilon^4 E_0^2 \nu_1^4}{3m^2c^3\left(\nu_0^2 - \nu_1^2\right)^2} \qquad (\text{sur } \nu_1)$$

$$(22\ bis) \qquad \Delta W_0 = \frac{\varepsilon^4 E_0^2 \nu_0^4}{3m^2c^3\left(\nu_0^2 - \nu_1^2\right)^2}. \qquad (\text{sur } \nu_0)$$

Elle se trouve donc, très sensiblement, également répartie sur ν_0 et ν_1, l'expression (22) de ΔW_1 étant la même que l'expression (16) obtenue en négligeant les oscillations de fréquence ν_0.

Le rapport R de l'énergie diffusée par seconde au flux I_0 d'énergie incidente par unité de surface et par seconde [1] est :

$$(23) \qquad R_1 = \frac{\Delta W_1}{I_0} = \frac{8\pi\varepsilon^4\nu_1^4}{3m^2c^4\left(\nu_0^2 - \nu_1^2\right)^2} \qquad \left(I_0 = \frac{E_0^2 c}{8\pi}\right)$$

$$(23\ bis) \qquad R_0 = \frac{\Delta W_0}{I_0} = \frac{8\pi\varepsilon^4\nu_0^4}{3m^2c^4\left(\nu_0^2 - \nu_1^2\right)^2} \simeq R_1.$$

c) *Introduction des termes d'amortissement.* — Nous avons déjà rappelé qu'un oscillateur réel est toujours amorti, ne serait-ce que par suite de son rayonnement ; nous allons maintenant tenir compte de cet amortissement « naturel » en supposant négligeable toute autre cause d'amortissement (chocs entre atomes par exemple).

Introduisant la constante d'amortissement Γ_0 définie par les équa-

[1] Les rapports R ainsi définis ne sont pas exactement les rapports de Lord Rayleigh.

tions (5), (6) et (7), et une constante analogue Γ_1 relative au rayonnement incident (qui, provenant d'atomes réels est nécessairement amorti lui aussi) on obtient pour équation du mouvement de l'électron lié :

$$(24) \quad m\left[\frac{d^2x}{dt^2} + 4\pi\Gamma_0\frac{dx}{dt} + 4\pi^2(\nu_0^2 + \Gamma_0^2)x\right] = \varepsilon E_0 e^{-2\pi\Gamma_1 t}\cos 2\pi(\nu_1 t + \varphi).$$

Une telle généralisation, inhabituelle en théorie de la diffusion, est couramment appliquée à des circuits électriques oscillants. La solution de (24) s'écrit :

$$(25) \quad x = Ae^{-2\pi\Gamma_0 t}\cos 2\pi(\nu_0 t + \delta) + Be^{-2\pi\Gamma_1 t}\cos 2\pi(\nu_1 t + \varphi + \theta)$$

avec :

$$(26) \quad \begin{cases} B = \dfrac{\varepsilon E_0}{4\pi^2 m\sqrt{[\nu_0^2 - \nu_1^2 + (\Gamma_0 - \Gamma_1)^2]^2 + 4\nu_1^2(\Gamma_0 - \Gamma_1)^2}} \\ \operatorname{tg} 2\pi\theta = 2\nu_1(\Gamma_0 - \Gamma_1)[\nu_0^2 - \nu_1^2 + (\Gamma_0 - \Gamma_1)^2]^{-1}. \end{cases}$$

Les constantes d'intégration A et δ sont déterminées par la condition qu'à l'instant $t = 0$ l'oscillateur est au repos, le rayonnement incident lui étant appliqué à partir de cet instant. On a :

$$(27) \quad \begin{cases} A\cos 2\pi\delta = -B\cos 2\pi(\varphi + \theta) \\ \operatorname{tg} 2\pi\delta = \dfrac{\nu_1}{\nu_0}\operatorname{tg} 2\pi(\varphi + \theta) + \dfrac{\Gamma_1 - \Gamma_0}{\nu_0}. \end{cases}$$

Nous nous placerons toujours au voisinage immédiat de la résonance, c'est-à-dire dans des conditions telles que :

$$(28) \qquad |\nu_1 - \nu_0| \ll \nu_0.$$

D'autre part l'amortissement naturel est toujours très petit devant la fréquence du rayonnement :

$$(28\ bis) \qquad \Gamma_0 \ll \nu_0, \qquad \Gamma_1 \ll \nu_1.$$

Justifions numériquement, pour le problème qui nous intéresse, les relations (28) et (28 *bis*).

Pour le rayonnement $\lambda_0 = 2\,537$ Å, on a :

$$\nu_0 = 1{,}18 \,.\, 10^{15}\ \text{sec}^{-1}$$

(valeur moyenne pour la raie complexe possédant une structure hyperfine).

$$\Gamma_0 = 0{,}71 \,.\, 10^6\ \text{sec}^{-1}.$$

La relation (28 *bis*) se trouve ainsi justifiée.

D'autre part un domaine spectral entourant sur une largeur totale

de 1 Å l'ensemble des composantes hyperfines (domaine qui, d'après nos expériences préliminaires, est celui à l'intérieur duquel s'opère le passage de la résonance pure à la diffusion sous son aspect classique) réalise la condition :

$$\frac{|\nu_1 - \nu_0|}{\nu_0} \backsim \frac{|\lambda_1 - \lambda_0|}{\lambda_0} < 2.10^{-4}.$$

La condition (28) se trouve donc réalisée dans tout le domaine considéré. Notons enfin que, dans ce domaine, on peut considérer des écarts $(\nu_1 - \nu_0)$ réalisant *simultanément* les conditions :

(29) $$|\nu_1 - \nu_0| \ll \nu_0 \qquad \text{et} \qquad |\nu_1 - \nu_0| \gg \Gamma_0 \text{ et } \Gamma_1.$$

La réalisation des conditions (28) et (28 *bis*) permet alors d'écrire :

(27 *bis*) $$\begin{cases} \delta = \varphi + \theta \\ A = -B \end{cases}$$

(26 *bis*) $$B = \frac{\varepsilon E_0}{4\pi^2 m(\nu_0 + \nu_1)\sqrt{(\nu_0 - \nu_1)^2 + (\Gamma_0 - \Gamma_1)^2}}.$$

La solution de (24) satisfaisant aux conditions initiales est donc :

(30) $$\begin{cases} x = \dfrac{\varepsilon E_0}{4\pi^2 m(\nu_0 + \nu_1)\sqrt{(\nu_0 - \nu_1)^2 + (\Gamma_0 - \Gamma_1)^2}} \\ \qquad \left[e^{-2\pi\Gamma_1 t}\cos 2\pi(\nu_1 t + \delta) - e^{-2\pi\Gamma_0 t}\cos 2\pi(\nu_0 t + \delta)\right] \end{cases}$$

Le crochet de (30) peut se mettre sous la forme :

$$(e^{-2\pi\Gamma_1 t} - e^{-2\pi\Gamma_0 t})\cos\pi(\nu_1 - \nu_0)t\cos 2\pi\left(\frac{\nu_1 + \nu_0}{2}t + \delta\right)$$
$$-(e^{-2\pi\Gamma_1 t} + e^{-2\pi\Gamma_0 t})\sin\pi(\nu_1 - \nu_0)t\sin 2\pi\left(\frac{\nu_1 + \nu_0}{2}t + \delta\right).$$

On peut donc considérer l'élongation x, à un instant donné, comme celle d'un mouvement harmonique de fréquence $\frac{\nu_1 + \nu_0}{2}$ et d'amplitude x_0 telle que :

(31) $$x_0^2 = \frac{\varepsilon^2 E_0^2\left[(e^{-2\pi\Gamma_1 t} - e^{-2\pi\Gamma_0 t})^2\cos^2\pi(\nu_1 - \nu_0)t + (e^{-2\pi\Gamma_1 t} + e^{-2\pi\Gamma_0 t})^2\sin^2\pi(\nu_1 - \nu_0)t\right]}{16\pi^4 m^2(\nu_0 + \nu_1)^2[(\nu_0 - \nu_1)^2 + (\Gamma_0 - \Gamma_1)^2]}.$$

Il est commode, suivant le cas considéré, d'écrire le crochet du numérateur de (31) sous l'une ou l'autre des formes suivantes :

(31 *bis*) $$\begin{cases} (e^{-2\pi\Gamma_1 t} - e^{-2\pi\Gamma_0 t})^2 + 4e^{-2\pi(\Gamma_0 + \Gamma_1)t}\sin^2\pi(\nu_1 - \nu_0)t \\ \quad = 4e^{-2\pi(\Gamma_0 + \Gamma_1)t}\left[\sin^2\pi(\nu_1 - \nu_0)t + \operatorname{sh}^2\pi(\Gamma_1 - \Gamma_0)t\right] \\ \quad = e^{-4\pi\Gamma_0 t} + e^{-4\pi\Gamma_1 t} - 2e^{-2\pi(\Gamma_0 + \Gamma_1)t}\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_1)t. \end{cases}$$

L'énergie de l'oscillateur à l'instant t a la valeur :

$$W = 2\pi^2 m \left(\frac{\nu_0 + \nu_1}{2}\right)^2 x_0^2. \tag{32}$$

Comme dans le cas où nous négligions tout amortissement (21), nous trouvons que W est soumise à des battements de période $\frac{1}{|\nu_1 - \nu_0|}$ et qui apparaissent avec leur maximum de netteté pour $\Gamma_1 = \Gamma_0$ (soit, pratiquement, lorsque $|\Gamma_0 = \Gamma_1| \ll \Gamma_0 + \Gamma_1$). On a alors :

$$W = \frac{\varepsilon^2 E_0^2}{8\pi^2 m(\nu_0 - \nu_1)^2} e^{-4\pi\Gamma_0 t} \sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t. \tag{33}$$

Nous retrouverons en théorie quantique des expressions du type (31), (31 *bis*) et (33) et nous pourrons alors en rechercher la signification physique.

Répartition spectrale du rayonnement diffusé. — On l'obtient par le développement en intégrale de Fourier de l'expression (30) de x. Posant :

$$x = \int^{\infty} \left[X_\nu e^{-2\pi i\nu t} + X_\nu^* e^{+2\pi i\nu t}\right] d\nu \tag{34}$$

on a :

$$\left\{\begin{aligned} X_\nu &= \frac{\varepsilon E_0 e^{-2\pi i\delta}}{4\pi^2 m(\nu_0+\nu_1)\sqrt{(\nu_0-\nu_1)^2+(\Gamma_0-\Gamma_1)^2}} \int_0^\infty \Big[e^{-2\pi(\Gamma_1+i\nu_1)t} \\ &\qquad - e^{-2\pi(\Gamma_0+i\nu_0)t}\Big] \times e^{2\pi i\nu t} dt \\ &= \frac{\varepsilon E_0}{8\pi^3 m(\nu_0+\nu_1)\sqrt{(\nu_0-\nu_1)^2+(\Gamma_0-\Gamma_1)^2}} \left[\frac{1}{\nu-\nu_1+i\Gamma_1} - \frac{1}{\nu-\nu_0+i\Gamma_0}\right] i e^{-2\pi i\delta}. \end{aligned}\right. \tag{35}$$

L'énergie se répartit dans le spectre diffusé proportionnellement à $|X_\nu|^2$, c'est-à-dire suivant la loi :

$$I(\nu) = \frac{C^{te}}{\left[(\nu-\nu_1)^2 + \Gamma_1^2\right]\left[(\nu-\nu_0)^2 + \Gamma_0^2\right]}. \tag{36}$$

Le spectre de diffusion comporte la raie Rayleigh, avec la fréquence ν_1 et sa demi-largeur Γ_1, et la raie de résonance avec sa fréquence ν_0 et sa demi-largeur Γ_0.

Lorsque ν_0 et ν_1 sont bien distinctes ($|\nu_1 - \nu_0| \gg \Gamma_0$ et Γ_1) on peut distinguer l'énergie diffusée qui apparaît dans la raie Rayleigh de celle qui apparaît dans la raie de résonance. Le calcul de leur rapport se déduit immédiatement de (36) :

$$\frac{W_1}{W_0} = \frac{\Gamma_0}{\Gamma_1}. \tag{37}$$

Nous pouvons calculer directement chacune des valeurs W_1 et W_0 ; il s'agit ici, non de l'énergie diffusée par seconde (cette grandeur

devient moins intéressante à considérer dans le cas actuel de rayonnements *amortis*) mais de l'énergie totale réémise par diffusion sous l'excitation du train d'ondes amorties représenté par le 2e membre de (24). Il est commode pour obtenir immédiatement les énergies contenues respectivement dans la raie Rayleigh et dans la raie de résonance, de se reporter à la forme (30) de x. On a :

$$(38) \quad \begin{cases} W_1 = \dfrac{16\pi^4\nu_1^4\varepsilon^2}{3c^3}\displaystyle\int_0^\infty \dfrac{\varepsilon^2 E_0^2}{16\pi^4 m^2(\nu_0^2-\nu_1^2)^2}\, e^{-4\pi\Gamma_1 t}dt \\ W_0 = \dfrac{16\pi^4\nu_0^4\varepsilon^2}{3c^3}\displaystyle\int_0^\infty \dfrac{\varepsilon^2 E_0^2}{16\pi^4 m^2(\nu_0^2-\nu_1^2)^2}\, e^{-4\pi\Gamma_0 t}dt \end{cases}$$

$$(38\ bis) \quad \begin{cases} W_1 = \dfrac{1}{4\pi\Gamma_1}\, \dfrac{\varepsilon^4\nu_1^4 E_0^2}{3m^2c^3(\nu_0^2-\nu_1^2)^2} \\ W_0 = \dfrac{1}{4\pi\Gamma_0}\, \dfrac{\varepsilon^4\nu_0^4 E_0^2}{3m^2c^3(\nu_0^2-\nu_1^2)^2} \end{cases}$$

Nous pouvons encore considérer les rapports R déjà introduits en (23) et (23 *bis*) en les définissant comme les rapports de l'énergie totale diffusée sur les fréquences (ν_1) et (ν_0) respectivement, au flux total d'énergie incidente reçu par 1 cm²; ce dernier a la valeur :

$$(39) \qquad \int_0^\infty \frac{E_0^2 c}{8\pi}\, e^{-4\pi\Gamma_1 t}dt = \frac{1}{4\pi\Gamma_1}\,\frac{E_0^2 c}{8\pi}.$$

D'où :

$$(40) \qquad R_1 = \frac{8\pi\varepsilon^4\nu_1^4}{3m^2c^4(\nu_0^2-\nu_1^2)^2}$$

$$(40\ bis) \qquad R_0 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}\,\frac{8\pi\varepsilon^4\nu_0^4}{3m^2c^4(\nu_0^2-\nu_1^2)^2}.$$

On voit que R_1 a la même valeur qu'en (23); on peut pour le calcul de ce rapport, ne tenir compte ni de l'amortissement du rayonnement primaire ni de l'émission de la raie de résonance. Quant à R_0, on a :

$$(41) \qquad R_0 \cong \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} R_1.$$

On retrouve évidemment la relation (37).

L'important résultat qu'expriment les relations (37) et (41) peut paraître lié à l'expression analytique par laquelle nous supposons représenté le train d'ondes incident (2e membre de (24)).

Nous allons montrer qu'il n'en est rien, et que la *raie de résonance* ν_0 *apparaît toujours*, avec une intensité relative donnée par

(37) ou (41), *même si la décomposition spectrale du rayonnement primaire* ne correspond pas au profil spectral dit *naturel.*

Supposons toujours que l'atome diffusant est représenté par l'oscillateur dont les vibrations *libres* sont les solutions de :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 4\pi\Gamma_0 \frac{dx}{dt} + 4\pi^2(\nu_0^2 + \Gamma_0^2)x = 0 \tag{42}$$

soit :

$$x = e^{-2\pi\Gamma_0 t}[C_1 \cos 2\pi\nu_0 t + C_2 \sin 2\pi\nu_0 t]. \tag{43}$$

Mais prenons pour expression du champ électrique transporté par l'onde incidente une fonction $E(t)$ très générale, soumise à la seule condition de représenter par sa décomposition spectrale une raie fine de fréquence centrale ν_1 et de demi-largeur Γ_1 (la demi-largeur étant définie, selon l'usage, par la quantité dont il faut s'écarter de ν_1 pour que l'intensité tombe à la moitié de sa valeur maxima); le profil de la raie peut donc être quelconque et différer de celui d'une raie « naturelle ».

L'oscillateur étant au repos puis, à partir de $t = 0$, soumis à l'action d'une telle onde incidente, prend un mouvement défini par :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 4\pi\Gamma_0 \frac{dx}{dt} + 4\pi^2(\nu_0^2 + \Gamma_0^2)x = \frac{\varepsilon}{m} E(t). \tag{44}$$

Ecrivons le second membre sous la forme d'une intégrale de Fourier :

$$\frac{\varepsilon E(t)}{m} = \int^\infty (A_\nu \cos 2\pi\nu t + B_\nu \sin 2\pi\nu t)d\nu. \tag{45}$$

La condition de « raie fine » s'écrit :

$$A_\nu^2 + B_\nu^2 \ll A_{\nu_1}^2 + B_{\nu_1}^2 \qquad \text{pour } |\nu - \nu_1| \gg \Gamma_1. \tag{46}$$

On pourra en particulier avoir éventuellement (¹) :

$$A_{\nu_0}^2 + B_{\nu_0}^2 = 0. \tag{47}$$

Une solution de l'équation complète (44) est :

$$x = \int_0^\infty (a_\nu \cos 2\pi\nu t + b_\nu \sin 2\pi\nu t)d\nu \tag{48}$$

$$\left\{\begin{aligned} a_\nu &= \frac{A_\nu - \mu B_\nu}{4\pi^2[\nu_0^2 - \nu^2 + \Gamma_0^2](1+\mu^2)} \\ b_\nu &= \frac{B_\nu + \mu A_\nu}{4\pi^2[\nu_0^2 - \nu^2 + \Gamma_0^2](1+\mu^2)} \end{aligned}\right. \qquad \text{où } \mu = \frac{2\nu\Gamma_0}{\nu_0^2 - \nu^2 + \Gamma_0^2} \tag{49}$$

(¹) La condition $E(t) \equiv 0$ pour $t < 0$ imposée au champ primaire rend en toute rigueur irréalisable la condition (47). Il reste que la démonstration actuelle ne fait aucune autre hypothèse sur la forme de $E(t)$ que celle qu'expriment (46) et la coupure à $t = 0$.

La solution complète est donc :

(50) $$\begin{cases} x = \int^{\infty} (a_\nu \cos 2\pi\nu t + b_\nu \sin 2\pi\nu t) d\nu \\ \qquad + e^{-2\pi\Gamma_0 t}[C_1 \cos 2\pi\nu_0 t + C_2 \sin 2\pi\nu_0 t]. \end{cases}$$

Le second terme, qui correspond aux oscillations propres, peut lui-même se mettre sous la forme d'une intégrale de Fourier ; on développera ainsi la fonction :

$$f(t) = e^{-2\pi\Gamma_0 t}[C_1 \cos 2\pi\nu_0 t + C_2 \sin 2\pi\nu_0 t] \qquad \text{pour } t \geqslant 0$$
$$f(t) \equiv 0 \qquad \text{pour } t < 0$$

soit :

(51) $$f(t) = \int_0^\infty (\alpha_\nu \cos 2\pi\nu t + \beta_\nu \sin 2\pi\nu t) d\nu$$

avec :

(52) $$\begin{cases} \alpha_\nu = \dfrac{\Gamma_0/2\pi}{(\nu_0-\nu)^2+\Gamma_0^2}\left[C_1 + C_2\left(\dfrac{\nu_0-\nu}{\Gamma_0} + \dfrac{\Gamma_0}{\nu_0+\nu}\right)\right] \\ \beta_\nu = \dfrac{\Gamma_0/2\pi}{(\nu_0-\nu)^2+\Gamma_0^2}\left[C_2 - C_1\left(\dfrac{\nu_0-\nu}{\Gamma_0} - \dfrac{\Gamma_0}{\nu_0+\nu}\right)\right]. \end{cases}$$

La solution (50) s'écrit donc maintenant :

(53) $$x(t) = \int_0^\infty [(a_\nu + \alpha_\nu) \cos 2\pi\nu t + (b_\nu + \beta_\nu) \sin 2\pi\nu t] d\nu.$$

Conditions initiales :

$$x(0) = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = 0.$$

D'où :

(54) $$\begin{cases} \int_0^\infty (a_\nu + \alpha_\nu) d\nu = 0 \\ \int_0^\infty \nu(b_\nu + \beta_\nu) d\nu = 0. \end{cases}$$

Faisons jouer maintenant la condition (46). Les relations (49) montrent que a_ν et b_ν sont toujours très petits sauf autour de ν_1 et de ν_0 ; α_ν et β_ν sont toujours très petits sauf autour de ν_0. On peut donc, en ne négligeant que des quantités infiniment petites devant celles qui sont conservées, séparer dans les sommes (54) les domaines ν_0 et ν_1

(on suppose que le cas de la résonance est exclu, c'est-à-dire que $|\nu_1 - \nu_0| \gg \Gamma_0$ et Γ_1) et écrire :

$$(55)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_0^{\infty}(a_\nu + \alpha_\nu)d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\nu_1 + \xi)d\xi \\ &\qquad\qquad + \int_{-\infty}^{+\infty}[a(\nu_0 + \eta) + \alpha(\nu_0 + \eta)]d\eta = 0 \\ &\int_0^{\infty}\nu(b_\nu + \beta_\nu)d\nu = \nu_1\int_{-\infty}^{+\infty} b(\nu_1 + \xi)d\xi \\ &\qquad\qquad + \nu_0\int_{-\infty}^{+\infty}[b(\nu_0 + \eta) + \alpha(\nu_0 + \eta)]d\eta = 0 \end{aligned}\right.$$

avec :

$$\xi = \nu - \nu_1 \qquad \text{et} \qquad \eta = \nu - \nu_0.$$

Comme d'ailleurs $|\nu_1 - \nu_0| \ll \nu_0$ on peut, à l'approximation adoptée, confondre ν_0 et ν_1 devant chacune des intégrales de la seconde équation (55).

La définition de Γ_1 permet alors d'évaluer en *ordre de grandeur* les intégrales prises autour de ν_1 :

$$(56)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty} a(\nu_1 + \xi)d\xi \backsim 2\Gamma_1 a(\nu_1) = \frac{2A_{\nu_1}\Gamma_1}{4\pi^2(\nu_0^2 - \nu_1^2)} \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} b(\nu_1 + \xi)d\xi \backsim 2\Gamma_1 b(\nu_1) = \frac{2B_{\nu_1}\Gamma_1}{4\pi^2(\nu_0^2 - \nu_1^2)}\,. \end{aligned}\right.$$

De même, autour de ν_0 :

$$(57)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty}[a(\nu_0 + \eta) + \alpha(\nu_0 + \eta)]d\eta \backsim 2\Gamma_0[a(\nu_0) + \alpha(\nu_0)] \\ &\int_{-\infty}^{+\infty}[b(\nu_0 + \eta) + \beta(\nu_0 + \eta)]d\eta \backsim 2\Gamma_0[b(\nu_0) + \beta(\nu_0)]. \end{aligned}\right.$$

Les conditions (55) entraînent donc :

$$(58)\quad \left\{\begin{aligned} &a(\nu_0) + \alpha(\nu_0) \backsim -a(\nu_1)\Gamma_1/\Gamma_0 \\ &b(\nu_0) + \beta(\nu_0) \backsim -b(\nu_1)\Gamma_1/\Gamma_0. \end{aligned}\right.$$

Or l'ordre de grandeur de l'énergie W_0 diffusée autour de la fréquence ν_0 par l'oscillateur est :

$$W_0 \backsim 2\Gamma_0 \left\{ [a(\nu_0) + \alpha(\nu_0)]^2 + [b(\nu_0) + \beta(\nu_0)]^2 \right\} K_0$$

tandis qu'autour de ν_1 l'ordre de grandeur de l'énergie émise est :

$$W_1 \backsim 2\Gamma_1 \left\{ [a(\nu_1)]^2 + [b(\nu_1)]^2 \right\} K_1$$

$$\left(K_0 = \frac{16\pi^4\nu_0^4\varepsilon^2}{3c^3} \qquad K_1 = \frac{16\pi^4\nu_1^4\varepsilon^2}{3c^3}\right).$$

Compte tenu de (58) et (56) :

(59)
$$\begin{cases} W_0 = 2\,\dfrac{\Gamma_1^2}{\Gamma_0}\,\dfrac{A_{\nu_1}^2 + B_{\nu_1}^2}{16\pi^4(\nu_0^2 - \nu_1^2)^2}\,K_0 \\ W_1 = 2\Gamma_1\,\dfrac{A_{\nu_1}^2 + B_{\nu_1}^2}{16\pi^4(\nu_0^2 - \nu_1^2)^2}\,K_1. \end{cases}$$

On retrouve donc bien le résultat annoncé :

(60)
$$\frac{W_0}{W_1} \backsim \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}\,.$$

L'intensité relative avec laquelle apparaît en diffusion la raie de résonance ne dépend que du rapport Γ_1/Γ_0 *et non de l'importance des fréquences* ν_0 *dans la décomposition spectrale du rayonnement incident.*

On peut retrouver les rapports R_0 et R_1 en divisant W_0 et W_1 par le flux correspondant d'énergie incidente, qui est :

$$\frac{1}{8\pi}\,c\int_0^\infty \frac{m^2}{\varepsilon^2}\left(A_\nu^2 + B_\nu^2\right)d\nu \backsim 2\Gamma_1\,\frac{m^2c}{8\pi\varepsilon^2}\left(A_{\nu_1}^2 + B_{\nu_1}^2\right)$$

D'où :

(61)
$$\begin{cases} R_0 \backsim \dfrac{\Gamma_1}{\Gamma_0}\,\dfrac{8\pi\varepsilon^4\nu_0^4}{3m^2c^4(\nu_0^2 - \nu_1^2)^2} \\ R_1 \backsim \dfrac{8\pi\varepsilon^4\nu_1^4}{3m^2c^4(\nu_0^2 - \nu_1^2)^2} \end{cases} \qquad R_0 \backsim \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}\,R_1$$

Nous retrouvons, en ordre de grandeur au moins, mais pour un cas d'excitation très général, les expressions (40) et (40 *bis*).

En résumé nous arrivons par la théorie classique :

a) à prévoir la diffusion de la raie de résonance en même temps que de la raie Rayleigh ;

b) à envisager une influence de la période $\dfrac{1}{|\nu_1 - \nu_0|}$ des termes de battements qui apparaissent dans l'expression de l'énergie de l atome excité par le rayonnement primaire.

Il nous reste à examiner la théorie quantique.

(B). — La théorie quantique, spécialement sous la forme que lui a donnée la mécanique ondulatoire, cherche d'abord à préciser les *états possibles* du système qu'elle étudie (dans le cas actuel, le système constitué par un atome et le rayonnement auquel il est soumis) puis à déterminer, à partir d'un état initial donné de ce système, les probabilités de réalisation au cours des instants ultérieurs de ces divers états possibles.

Nous nous placerons successivement dans les différents cas qui correspondent à ceux que nous avons examinés en théorie classique.

Les calculs par lesquels on parvient aux expressions des diverses probabilités dont nous venons de parler, ne nous sont en rien personnels ; ils ne sont que l'application de la méthode bien connue dite de « la variation des constantes » et sont exposés, par exemple, dans les deux publications déjà citées de G. Breit (14) et Louis de Broglie (13) ; nous ne les reproduirons donc pas. Nous nous attacherons davantage, par contre, à l'*interprétation physique* des résultats de ces calculs ; la signification, en particulier, de certains termes de battements, est à la base de l'interprétation que nous donnons des phénomènes expérimentaux observés ; cette signification, que nous avons proposée dans un mémoire antérieur (9_{II}), ne nous semble pas avoir été envisagée avant nous ; elle conduit à une expression de la variation de la polarisation du rayonnement diffusé, en fonction du champ magnétique appliqué, que nous établirons et qui sera confrontée avec l'expérience dans la IIIe partie. Nous aurons enfin à insister sur la très importante notion de *cohérence* au cours des interactions envisagées ; sur ce sujet les considérations de G. Breit (12), P. Soleillet (15) et W. Heitler (16) sont capitales.

Les notations utilisées dans ce qui va suivre seront les suivantes : le niveau fondamental de l'atome, d'abord supposé unique (nombre quantique interne *total* nul) sera désigné par le symbole (m) ; le niveau de résonance considéré, par (n) ; les interactions envisagées se limitant au voisinage de la résonance, nous n'aurons pas à envisager d'autre niveau d'excitation de l'atome. Les coefficients des fonctions propres ortho-normées dans le développement de la fonction d'onde du système, coefficients imaginaires dont les carrés des modules représentent les probabilités respectives de réalisation des états correspondants, seront désignés par :

$C_n(t)$ pour l'état dans lequel l'atome se trouve sur son niveau de résonance et n'a pas encore émis le photon secondaire ;

$C_m(\nu, t)$ pour l'état dans lequel l'atome est revenu sur son niveau fondamental avec un photon auquel l'analyse spectrale permet d'attribuer une fréquence ν.

Nous avons insisté ailleurs sur ce qu'il faut entendre par « attribution au photon émis d'une fréquence ν » ; nous supposerons toujours sous-entendues les remarques faites alors [(9_{II}), p. 93].

a) *Emission spontanée.* — A l'instant initial $t = 0$ l'atome est *sur son niveau de résonance* ; par hypothèse il ne subit donc plus, à partir de cet instant, aucune action extérieure : son retour sur son niveau fondamental s'effectue spontanément avec une probabilité par seconde égale à $4\pi\Gamma_0$. On a :

$$(62) \qquad |C_n(t)|^2 = e^{-4\pi\Gamma_0 t}$$

$$(63) \qquad |C_m(\nu, t)|^2 = \frac{\Gamma_0}{\pi} \frac{(1 - e^{-2\pi\Gamma_0 t})^2 + 4e^{-2\pi\Gamma_0 t} \sin^2 \pi(\nu_0 - \nu)t}{(\nu_0 - \nu)^2 + \Gamma_0^2}$$

ν_0 désignant toujours la fréquence de résonance.

Si l'observateur n'intervient pas pour limiter arbitrairement la durée de la mesure (ce qui, par une sorte de « diffraction », conduirait à élargir le profil spectral du photon reçu), c'est-à-dire si $t \gg 1/4\pi\Gamma_0$, on obtient la répartition spectrale des probabilités d'observation du photon secondaire sur la fréquence ν :

(63 *bis*) $$|C_m(\nu, \infty)|^2 = \frac{\Gamma_0/\pi}{(\nu_0 - \nu)^2 + \Gamma_0^2}.$$

C'est l'expression obtenue en théorie classique (11), caractérisant le profil spectral de la raie de résonance émise.

b) *Excitation par un rayonnement monochromatique de fréquence* ν_1 ; *termes d'amortissement négligés.* — A l'instant initial l'atome est sur son niveau *fondamental* (m) et est soumis à l'action du rayonnement primaire. L'énergie du système « atome + rayonnement » est alors :

(64) $$E_1 = E_m + h\nu_1$$

E_m désignant l'énergie de l'atome sur son niveau (m).

Les états possibles d'énergie au cours des instants suivants sont :

(65) $$E_2 = E_n = E_m + h\nu_0$$

(photon incident absorbé, atome sur son niveau de résonance), puis :

(66) $$E_3 = E_m + h\nu$$

(atome revenu sur son niveau fondamental avec émission d'un photon de fréquence ν).

Les transitions possibles des systèmes sont celles que nous noterons schématiquement :

$$(E_1) \to (E_2)$$
$$(E_1) \to (E_2) \to (E_3)$$

la transition *directe* :

$$(E_1) \to (E_3)$$

n'étant pas possible (le passage direct du photon d'un état « maxwellien » à un autre état « maxwellien » n'est pas possible. L. de Broglie, *loc. cit.*, p. 101).

La méthode de la variation des constantes donne :

Transition : $(E_1) \to (E_2)$

(67) $$C_n(t) = \frac{e^{2\pi i \frac{E_2 - E_1}{h} t} - 1}{E_2 - E_1} \times C^{te}.$$

Transition : $(E_1) \rightarrow (E_2) \rightarrow (E_3)$

(68) $$C_m(\nu, t) = \frac{C^{te}}{E_1 - E_2}\left[\frac{e^{2\pi i \frac{E_1 - E_3}{h} t} - 1}{E_1 - E_3} - \frac{e^{2\pi i \frac{E_2 - E_3}{h}} - 1}{E_2 - E_3}\right].$$

Examinons ces résultats, qui restent valables pendant un temps t petit devant les durées moyennes réelles $1/4\pi\Gamma_0$ et $1/4\pi\Gamma_1$ (que nous avons supposées très grandes devant les valeurs de t considérées, en négligeant les termes d'amortissement Γ_0 et Γ_1). Compte tenu de (64) et (65), l'équation (67) conduit à :

(69) $$|C_n(t)|^2 = \frac{\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t}{(\nu_0 - \nu_1)^2} \times C^{te}.$$

Cette expression est à rapprocher de celle que nous avons obtenue par la théorie classique en (21) ; cette dernière donnait l'énergie de l'oscillateur plongé dans le rayonnement incident ; (68) représente la probabilité que possède l'atome de se trouver, à l'instant t, sur son niveau excité (n). Cette probabilité s'annule périodiquement, à des instants séparés par la période $T = \frac{1}{|\nu_0 - \nu_1|}$ des battements ; cela signifie que si le photon incident est absorbé par l'atome à un instant t_0, portant ce dernier sur son niveau (n), l'atome est certainement revenu à son niveau fondamental (m) à l'instant $t_0 + T$ puisqu'entre t_0 et $t_0 + T$ existe un instant t annulant (68) et qu'à un tel instant l'atome ne peut être que sur son niveau fondamental (m).

Nous voyons donc ici apparaître la signification physique de la période $\frac{1}{|\nu_1 - \nu_0|}$ des battements que la théorie classique aussi bien que la théorie quantique introduisent : la période $\frac{1}{|\nu_0 - \nu_1|}$ représente la durée maxima de passage de l'atome par son niveau excité, c'est-à-dire le temps maximum qui s'écoule entre l'absorption et la réémission du photon.

Si nous convenons d'appeler « durée de l'interaction » entre l'atome et le rayonnement cette durée de passage par le niveau excité intermédiaire (n), nous sommes conduits à énoncer la loi suivante :

L'interaction de diffusion possède une durée finie, non nulle, de l'ordre de $\frac{1}{2|\nu_0 - \nu_1|}$, $|\nu_0 - \nu_1|$ étant l'écart entre la fréquence du rayonnement primaire et la fréquence de résonance des atomes diffusants.

La relation (68) donne d'autre part :

(70) $$|C_m(\nu, t)|^2 = \frac{C^{te}}{(\nu_1 - \nu_0)^2}\left|\frac{e^{2\pi i(\nu_1 - \nu)t} - 1}{\nu_1 - \nu} - \frac{e^{2\pi i(\nu_0 - \nu)t} - 1}{\nu_0 - \nu}\right|^2.$$

Elle montre que le retour de l'atome à son niveau fondamental (m) s'accompagne de l'émission d'un photon dont la fréquence est pratiquement soit ν_1, soit ν_0.

Remarque. — Durant l'interaction l'énergie attribuée à l'atome par la relation (65), soit $E_m + h\nu_0$, appartient à la série des valeurs propres de l'énergie de l'atome *non perturbé*; si l'on considérait l'énergie du photon *absorbé*, on serait conduit à attribuer à E_2 la valeur $E_m + h\nu_1$; si l'on considérait l'énergie du photon diffusé, on serait conduit à attribuer à E_2 la valeur $E_m + h\nu_0$ si le photon émis a la fréquence ν_0, $E_m + h\nu_1$ s'il a la fréquence ν_1. L'interaction introduit donc un *écart à la conservation de l'énergie* ou, si l'on préfère, une *incertitude sur l'énergie*, égale à $h \mid \nu_1 - \nu_0 \mid$ qui se manifeste dans tous les cas en *absorption* (une mesure directe de l'énergie de l'atome après absorption du photon donnerait toujours $E_m + h\nu_0$) (¹), et qui se manifeste, en *émission*, seulement si le photon émis a la fréquence ν_1. D'après la 4ᵉ relation d'incertitude de Heisenberg la transition qui met en jeu cette incertitude sur l'énergie ne doit pas durer un temps supérieur à Δt tel que :

$$\Delta E.\ \Delta t \backsim h \tag{71}$$

soit :

$$\Delta t \backsim \frac{1}{\mid \nu_1 - \nu_0 \mid}. \tag{72}$$

C'est là précisément la durée maxima de l'interaction de diffusion à laquelle nous a conduit l'interprétation des termes de battements de (69), avec cette restriction que, d'après le raisonnement fondé sur la 4ᵉ relation d'incertitude, la *période des battements ne devrait être observable* par l'étude de la diffusion *que sur les fréquences Rayleigh* ν_1 *et non sur les fréquences* ν_0 *les accompagnant*. Nous verrons que tel est bien d'ailleurs ce que donne l'expérience.

c) *Introduction de termes d'amortissement.* — Introduisons comme en théorie classique, des termes d'amortissement à la fois pour l'atome diffusant et pour l'atome qui émet le rayonnement primaire. La probabilité par seconde de retour spontané à son niveau fondamental de l'atome supposé sur son niveau de résonance, sera désignée par $4\pi\Gamma_0$ pour l'atome que nous allons considérer comme diffusant, et $4\pi\Gamma_1$ pour l'atome qui doit émettre le rayonnement primaire; les fréquences centrales des raies, non strictement monochromatiques, sont ν_0 pour la raie de résonance du premier, ν_1 pour celle du second; ν_1 est donc ce que nous avons appelé jusqu'ici la fréquence primaire.

(¹) Parce qu'une mesure directe aurait pour effet de rompre la cohérence de l'interaction (16).

A l'instant initial $t = 0$, l'atome diffusant est encore sur son niveau fondamental (m) ; l'atome-source est au contraire sur son niveau de résonance ; le photon primaire sera donc émis à un instant ultérieur qu'il est impossible de préciser, et absorbé par l'atome diffusant à un instant également impossible à préciser : l'interaction entre les deux atomes étant un phénomène cohérent, il est essentiel de ne pas la perturber à partir de $t = 0$, et de se contenter d'observer le photon réémis par l'atome diffusant. Négligeant le temps que met le rayonnement à se propager de l'atome-source à l'atome diffusant, nous obtenons les résultats suivants (G. Breit. *Loc. cit.*, p. 97), comme expressions des probabilités décrivant l'évolution du phénomène :

Probabilité pour l'atome diffusant de se trouver à t sur son niveau excité (n) :

$$(73) \qquad |C_n(t)|^2 = C^{te} \times e^{-2\pi(\Gamma_0+\Gamma_1)t} \frac{\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t + \mathrm{sh}^2 \pi(\Gamma_0 - \Gamma_1)t}{(\nu_0 - \nu_1)^2 + (\Gamma_0 - \Gamma_1)^2} .$$

Probabilité pour l'atome diffusant d'émettre *avant l'instant* t, un photon, avec retour à son niveau fondamental :

$$(74) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^\infty |C_m(\nu, t)|^2 d\nu = \frac{C^{te}}{(\nu_0 - \nu_1)^2 + (\Gamma_0 - \Gamma_1)^2} \int_0^\infty \Bigg| & \frac{e^{-2\pi i(\nu_1 - i\Gamma_1)t} - e^{2\pi i\nu t}}{\nu - \nu_1 + i\Gamma_1} \\ & - \frac{e^{-2\pi i(\nu_0 - i\Gamma_0)t} - e^{-2\pi i\nu t}}{\nu - \nu_0 + i\Gamma_0} \Bigg|^2 d \, . \end{aligned} \right.$$

La quantité $| \quad |^2$ sous le signe $\int$ donne la répartition spectrale des probabilités d'attribution d'une fréquence ν au photon diffusé reçu entre les instants 0 et t.

Il nous reste à commenter ces deux expressions.

Probabilité de passage par le niveau excité. — L'expression (73) dépend de t et des fréquences par un facteur identique à celui qui figure dans les expressions (31) ou (31 *bis*) obtenues en théorie classique pour le carré de l'amplitude (ou l'énergie) de l'oscillateur mis en vibration par l'onde incidente.

Supposons d'abord $\Gamma_0 = \Gamma_1$ (ou $|\Gamma_0 - \Gamma_1| \ll \Gamma_0 + \Gamma_1$) (73) se réduit à :

$$(73\ bis) \qquad |C_n(t)|^2 = C^{te} \times e^{-4\pi\Gamma_0 t} \frac{\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t}{(\nu_0 - \nu_1)^2} .$$

Si $|\nu_0 - \nu_1| \gg \Gamma_0$ (diffusion proprement dite) l'expression (73 *bis*) signifie ceci : le passage de l'atome par son niveau excité a les plus grandes chances de se produire au bout d'un temps ne dépassant pas, en ordre de grandeur, la *durée de vie moyenne* $1/4\pi\Gamma_0$ que possède le niveau de résonance dans le phénomène d'émission spontanée [1] ;

[1] Qui coïncide ici avec la durée moyenne de passage du train d'onde incident.

de plus, ce *passage* par le niveau excité *ne dure pas un temps supérieur* à $\frac{1}{|\nu_1 - \nu_0|}$, pour les mêmes raisons exactement que celles exposées précédemment (§ *b*). Nous voyons ainsi le rôle nettement différent joué par des durées $1/4\pi\Gamma_0$ et $\frac{1}{|\nu_1 - \nu_0|}$: la première localise l'époque de l'interaction, la seconde sa durée.

Si $|\nu_0 - \nu_1| \lesssim \Gamma_0$, les deux durées tendent à se confondre; la *durée moyenne de l'interaction tend vers la durée de vie moyenne du niveau de résonance lorsqu'on passe de la diffusion à la résonance.*

Si $\Gamma_0 \neq \Gamma_1$, l'expression (73) pourra être mise sous la forme équivalente :

$$(73\ ter)\quad |C_n(t)|^2 = C^{te}\,\frac{4e^{-2\pi(\Gamma_0+\Gamma_1)t}\sin^2\pi(\nu_0-\nu_1)t + (e^{-2\pi\Gamma_1 t} - e^{-2\pi\Gamma_0 t})^2}{(\nu_0-\nu_1)^2 + (\Gamma_0 - \Gamma_1)^2}.$$

La probabilité de présence de l'atome diffusant sur son niveau excité subit encore des fluctuations de période $\frac{1}{|\nu_0 - \nu_1|}$, mais les minima de ces fluctuations ne sont plus nuls et l'importance relative de ces fluctuations est d'autant moins grande que Γ_0 et Γ_1 sont plus différents. L'expression (73 *ter*) ne peut donc plus nous renseigner de manière sûre que sur l'époque à laquelle peut se situer l'interaction (l'interaction a pratiquement lieu avant que se soit écoulé un temps grand par rapport à la plus grande des deux durées $1/4\pi\Gamma_1$ et $1/4\pi\Gamma_0$). Mais nous ne pouvons plus rien prévoir de certain sur la durée même du passage de l'atome par son niveau excité; si l'on accepte les raisonnements fondés sur la 4ᵉ relation d'incertitude, exposés à la fin du paragraphe précédent, on pourra prévoir la durée normale $1/4\pi\Gamma_0$ pour l'interaction conduisant à l'émission de la fréquence ν_0, et la durée courte $\frac{1}{|\nu_0 - \nu_1|}$ pour l'interaction conduisant à l'émission de la fréquence ν_1.

Répartition spectrale du rayonnement diffusé. — La relation (74) donne la répartition spectrale des probabilités (c'est-à-dire des intensités à l'échelle macroscopique) :

$$(75)\quad \begin{cases} |C_m(\nu, t)|^2 \\ = \dfrac{C^{te}}{(\nu_0-\nu_1)^2+(\Gamma_0-\Gamma_1)^2}\left|\dfrac{1-e^{2\pi i(\nu-\nu_1)t-2\pi\Gamma_1 t}}{\nu-\nu_1+i\Gamma_1} - \dfrac{1-e^{2\pi i(\nu-\nu_0)t-2\pi\Gamma_0 t}}{\nu-\nu_0+i\Gamma_0}\right|^2 \end{cases}$$

qui s'identifie avec l'expression tirée des formules (35) et (36) (théorie classique, *c*) lorsque $t \gg 1/4\pi\Gamma_0$ et $1/4\pi\Gamma_1$, c'est-à-dire lorsque le profil spectral n'est pas perturbé par une durée insuffisante de son analyse. Les conclusions sont donc les mêmes : il apparaît par diffusion à la fois la raie Rayleigh, de fréquence centrale ν_1, avec sa demi-

largeur Γ_1, et la raie de résonance ν_0, avec sa demi-largeur Γ_0. Le rapport de leurs intensités est encore :

$$\frac{W_0}{W_1} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} \tag{37}$$

et la généralisation que nous avons faite de cette relation à une raie ν_1 de profil quelconque caractérisé par la même demi-largeur Γ_1, reste évidemment valable.

d) *Action d'un champ magnétique parallèle à la direction d'observation.* — Supposons qu'un champ magnétique faible H soit appliqué aux atomes diffusants, parallèlement à la direction *oy* d'observation. Chaque atome peut alors être considéré comme équivalent à l'ensemble d'un oscillateur linéaire d'axe *oy* et de deux oscillateurs circulaires inverses ayant également la direction du champ

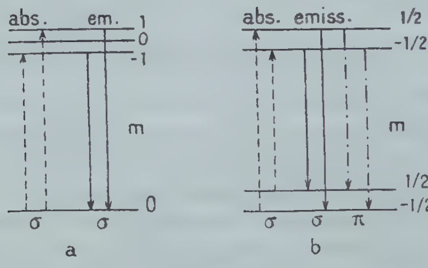


Fig. 3.

pour axe. Supposons en outre que le rayonnement primaire soit polarisé rectiligne, la direction de son vecteur champ électrique $\vec{E}$ étant *oz*. Ce rayonnement excitera seulement les oscillateurs circulaires attachés à l'atome, c'est-à-dire que, si l'on considère les diagrammes de décomposition Zeeman des niveaux d'énergie de l'atome, l'*absorption se fera par les composantes circulaires inverses* σ_D *et* σ_G (fig. 3).

Si, compte tenu du spin nucléaire, le nombre quantique interne total F du niveau fondamental est nul, ce dernier n'est pas décomposé en présence du champ (fig. 3*a*) ; l'émission qui accompagne le retour de l'atome à son niveau fondamental se fait seulement par composantes σ inverses et l'interaction globale conserve la cohérence des deux vibrations circulaires inverses, dont les niveaux de départ (à l'absorption) et de retour (à l'émission) sont identiques (12) (15). L'interférence des deux vibrations σ_D et σ_G émises rétablit donc un rayonnement polarisé rectiligne ; si le champ H est évanouissant et, à la limite, nul, le rayonnement émis vibre parallèlement à *oz* comme le rayonnement incident ; si H tout en restant assez faible, n'est pas nul, les deux composantes circulaires inverses ont des fréquences

$\nu - \Delta\nu_H$ et $\nu + \Delta\nu_H$ différentes ($\Delta\nu_H = \frac{\varepsilon}{4\pi m} g\text{H}$ U.E.M. C.G.S.) et leur interférence rétablit une vibration rectiligne *qui a tourné autour de l'axe* oy, *dans le sens du courant magnétisant, d'un angle* $\theta = 2\pi\Delta\nu_H.\Delta t$, Δt étant la durée pendant laquelle l'atome est resté sur son niveau excité. On a ainsi un moyen d'atteindre la durée de passage de l'atome par son niveau excité, *sans rompre la cohérence de l'interaction* (ce qui est essentiel) : il suffit de mesurer l'angle dont a tourné le plan de polarisation du rayonnement réémis dans un champ donné ou, ce qui revient au même, de mesurer la polarisation :

$$P = \frac{I_Z - I_X}{I_Z + I_X} = \frac{1 - i}{1 + i}$$

du rayonnement reçu dans la direction *oy*.

On voit que, dans le cas de la résonance pure, où $\Delta t = \frac{1}{4\pi\Gamma_0}$ en moyenne, la valeur moyenne de θ est :

(76)
$$\theta_m = \frac{\Delta\nu_H}{2\Gamma_0}.$$

Le calcul correct, tenant compte de la probabilité de retour $4\pi\Gamma_0 e^{-4\pi\Gamma_0}$ de l'atome à son niveau de départ, conduit (17) (18) à la relation (valable pour la résonance) :

(77)
$$P = \frac{1}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{m} g\text{H}\tau\right)^2}. \qquad (\tau = 1/4\pi\Gamma_0)$$

Dans le cas de la diffusion ($|\nu_0 - \nu_1| \gg \Gamma_0$) nous avons montré précédemment que la valeur moyenne de Δt est $\frac{1}{2|\nu_1 - \nu_0|}$. D'où :

(78)
$$\theta_m = \pi \frac{\Delta\nu_H}{|\nu_1 - \nu_0|}.$$

La polarisation est alors de l'ordre de :

(79)
$$P \backsim \frac{\cos^2\theta_m - \sin^2\theta_m}{\cos^2\theta_m + \sin^2\theta_m} = \cos 2\pi \frac{\Delta\nu_H}{|\nu_1 - \nu_0|}.$$

Nous en calculerons plus loin l'expression correcte ; indiquons au préalable ce qui se passe lorsque le niveau fondamental ne reste pas unique en présence du champ H. Supposons le type de décomposition de la figure (3-*b*). L'émission qui accompagne le retour de l'atome à son état fondamental peut alors se faire soit par composantes π, soit par composantes σ. Dans la direction *oy* les composantes π n'émettent aucun rayonnement ; seules interviennent les composantes σ : *mais celles-ci sont maintenant incohérentes entre elles* car elles n'ont ni les mêmes niveaux de départ ni les mêmes niveaux de retour (12) (15).

Elles ne peuvent donc interférer effectivement, et le *rayonnement observé dans la direction* oy *est totalement dépolarisé.* Pour des diagrammes plus complexes que celui de la figure 9-*b*, le rayonnement d'ensemble réémis pourra être *partiellement polarisé* si certains couples seulement de composantes σ sont cohérents. Il faut donc même en champ nul introduire une fraction dépolarisée $1 - P_0$ dans le rayonnement reçu, tenant compte de la fraction incohérente de la réémission ; si celle-ci est due à un ensemble d'isotopes de spins nucléaires différents (cas de Hg) dont on ne sépare pas les raies hyperfines, il faudra tenir compte de leurs proportions relatives.

La relation (77) s'écrira donc plus généralement :

$$P = \frac{P_0}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{m} gH\tau\right)^2} \quad \text{(77 bis)} \quad \text{(un seul isotope)}$$

$$P = \sum_k \frac{P_k}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{m} g_k H\tau\right)^2} \quad \text{(77 ter)} \quad \text{(ensemble d'isotopes } k\text{)}$$

Cette présence, dans le rayonnement de résonance, d'une fraction plus ou moins importante d'émission *incohérente* explique les valeurs plus petites que l'unité trouvées expérimentalement pour la polarisation en champ nul des raies de résonance de diverses vapeurs (excitées bien entendu dans les conditions indiquées) : 0,80 à 0,84 pour le mercure (2 537 Å) ; 0,205 pour le sodium (raie D_2).

Lorsque l'on passe de la résonance à la diffusion *dans son voisinage*, il n'y a aucune raison pour que cette fraction incohérente de la réémission disparaisse : il y a donc une diffusion cohérente, donnant lieu en champs faibles à une émission totalement *polarisée* et une diffusion *incohérente* apparaissant, dans les mêmes conditions, comme totalement *dépolarisée* ; d'ailleurs, ainsi que le note G. Breit (19), « seule la fraction cohérente de la diffusion doit être prise en considération pour la détermination de l'indice de réfraction d'un gaz » ; la même remarque s'applique à l'effet Faraday de rotation magnétique.

Nous verrons (IIe partie) que nos expériences nous révèlent effectivement une notable proportion d'émission dépolarisée en champ nul *dans le rayonnement de diffusion* ; mais on sait d'autre part que, dans les expériences classiques de diffusion (loin de la résonance) la fraction dépolarisée est toujours très faible et est attribuable à l'anisotropie moléculaire (qui est nulle dans le cas des vapeurs monoatomiques) ; on ne voit donc pas comment disparaît la fraction incohérente et il y a là une difficulté sur laquelle nous reviendrons dans notre conclusion.

Polarisation du rayonnement de diffusion cohérente en fonction de H. — Les relations (78) et (79) ne sont qu'approchées. Nous cal-

culerons l'expression exacte de P(H) en nous plaçant dans le cas où l'interprétation de (73) est sûre ($\Gamma_0 = \Gamma_1$). Le passage de l'atome par son niveau excité s'effectue au cours d'une période :

$$t_1 = \frac{K}{|\nu_1 - \nu_0|}, \qquad t_2 = \frac{K + 1}{|\nu_1 - \nu_0|} \qquad \text{(K entier)}$$

A un instant t de cette période ($t_1 \leqslant t \leqslant t_2$) l'atome possède la probabilité :

$$(73\ bis) \qquad |C_n(t)|^2 = C^{te} \times e^{-4\pi\Gamma_0 t} \frac{\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t}{(\nu_0 - \nu_1)^2}$$

de se trouver sur son niveau excité. La probabilité d'émission entre les instants t et $t + dt$ est proportionnelle à $|C_n(t)|^2 dt$. Nous admettrons que le coefficient de proportionnalité est $4\pi\Gamma_0$ (qui mesure la probabilité de retour spontané par seconde, d'un atome supposé sur son niveau de résonance). La contribution à l'intensité des composantes I (parallèle à oz) et i (parallèle à ox), des instants $t \longleftrightarrow t + dt$ est donc :

$$(80) \qquad \begin{cases} dI = 4\pi\Gamma_0 \, |C_n(t)|^2 \cos^2 2\pi\Delta\nu_H(t - t_1)dt \\ di = 4\pi\Gamma_0 \, |C_n(t)|^2 \sin^2 2\pi\Delta\nu_H(t - t_1)dt. \end{cases}$$

La polarisation $P = \frac{I - i}{I + i}$ est donc :

$$(81) \qquad P = \frac{\int_{t_1}^{t_2} e^{-4\pi\Gamma_0 t} \sin^2 \pi(\nu_1 - \nu_0)t[\cos^2 2\pi\Delta\nu_H(t - t_1) - \sin^2 2\pi\Delta\nu_H(t - t_1)]dt}{\int_{t_1}^{t_2} e^{-4\pi\Gamma_0 t} \sin^2 \pi(\nu_1 - \nu_0)t dt}.$$

Le calcul (comme les mesures expérimentales) n'a de sens que si la quantité :

$$(82) \qquad x = \frac{\Delta\nu_H}{|\nu_1 - \nu_0|} = \frac{\varepsilon g H}{4\pi m |\nu_1 - \nu_0|} \text{ (U.E.M. C.G.S.)}$$

reste nettement inférieure à l'unité : l'écart entre les composantes Zeeman extrêmes doit rester petit devant l'écart entre fréquence excitatrice et fréquence de résonance.

On suppose en outre que $|\nu_1 - \nu_0| \gg \Gamma_0$ (exclusion de la résonance).

Dans ces conditions le calcul de (81) conduit, en négligeant des termes de l'ordre de x^4, à :

$$(83) \qquad P = \frac{1}{1 - 4x^2} \frac{\sin 4\pi x}{4\pi x}.$$

Remarque I. — Si $x \to 0$, on retrouve l'expression (79) obtenue en première approximation :

$$P \backsim \cos 2\pi x.$$

Remarque II. — Tournons, dans le sens du courant magnétisant, et autour de oy comme axe, le biréfringent qui analyse le rayonnement diffusé, d'un angle θ (fig. 4). La nouvelle valeur mesurée est :

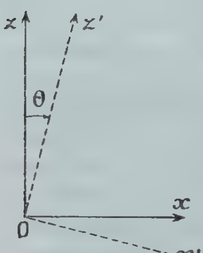


Fig. 4.

$$P' = \frac{I_{z'} - I_{x'}}{I_{z'} + I_{x'}} .$$

Son calcul est analogue à celui de P, par substitution dans (80) de $[2\pi\Delta\nu_H(t - t_1) - \theta]$ à $2\pi\Delta\nu_H(t - t_1)$. On obtient :

$$(84) \qquad P'_\theta = \frac{\sin 4\pi x}{(1 - 4x^2)4\pi x} \frac{\cos 2(\pi x - \theta)}{\cos 2\pi x} .$$

Il existe, lorsqu'on tourne le biréfringent, un *angle de polarisation maximum* :

$$(85) \qquad \theta_M = \pi x = \pi \frac{\Delta\nu_H}{|\nu_1 - \nu_0|} .$$

C'est précisément la valeur θ_m obtenue en (78) comme angle de rotation *moyen* du plan de polarisation.

On a alors :

$$(86) \qquad P'_{\theta_M} = \frac{P_{\theta=0}}{\cos 2\pi x} = \frac{\sin 2\pi x}{(1 - 4x^2)2\pi x} .$$

Remarque III. — Pour tenir compte de la présence, dans le rayonnement observé, d'une fraction *incohérente* dépolarisée, il suffit de multiplier toutes les expressions de P par un facteur P_1 inférieur à l'unité, et représentant la proportion de diffusion cohérente dans l'ensemble du rayonnement observé.

Précisons numériquement l'ordre de grandeur des phénomènes de dépolarisation dont nous venons d'établir les lois.

Admettons qu'une diminution de P soit nettement décelable pour $x = \frac{1}{20}$ (P diminue alors de 3 o/o environ).

Le champ magnétique nécessaire pour obtenir :

$$\frac{\Delta\nu_H}{|\nu_1 - \nu_0|} = \frac{1}{20}$$

est, dans les cas du mercure et autour de $\lambda = 2\,537$ Å :

$$(\Delta\nu_H = 2,1 . 10^6 \text{ H sec}^{-1})$$

$\lvert \nu_1 - \nu_0 \rvert =$	$4,65 . 10^9$	$4,65 . 10^{10}$	$4,65 . 10^{11}$ sec.
$\lvert \lambda_1 - \lambda_0 \rvert =$	10^{-2} Å	10^{-1} Å	1 Å
H =	110 g.	1 100 g.	11 000 g.

La dépolarisation magnétique de la diffusion n'est donc pratiquement plus observable lorsqu'on s'éloigne à plus d'un angström de la raie de résonance.

Rappelons que, lorsqu'il s'agit de la résonance même, et pour le mercure (2 537 Å), un champ de 0,06 gauss suffit pour abaisser de 3 o/o la polarisation.

(C). — *Influence de l'effet Doppler dû à l'agitation thermique des atomes diffusants.* — Les théories précédentes supposaient implicitement l'atome diffusant au repos, et seul le système de référence S_0 (axes $oxyz$) de l'observateur intervenait. En fait l'agitation thermique confère à un instant donné, à l'atome diffusant, une certaine vitesse (V_x, V_y, V_z), par rapport à S_0. Il faut donc distinguer du système S_0 de l'observateur, un second système de référence S_A lié à l'atome et animé, à l'instant t, d'un mouvement de translation de vitesse (V_x, V_y, V_z) par rapport à S_0. Le principe qui nous permettra de raisonner correctement est le suivant : les résultats des théories précédentes (§ A et B) s'appliquent sans modification à condition de donner aux fréquences qui y interviennent les valeurs qu'elles ont par rapport au système S_A lié à l'atome ; les résultats sont alors valables par rapport à S_A. Désignons toujours par ν_0 la fréquence de résonance de l'atome au repos ; par rapport à S_A, la fréquence de résonance sera encore ν_0. Soit d'autre part ν_1 la fréquence du rayonnement primaire, toujours mesurée par rapport à S_0 (observateur) ; dans le système S_A, elle paraîtra avoir la valeur :

$$\nu' = \nu_1\left(1 + \frac{V_x}{c}\right).$$

Soit enfin ν une fréquence du rayonnement réémis par l'atome supposé au repos ; dans le système S_A, c'est encore ν qui est réémise ; mais pour S_0, la fréquence reçue paraît avoir la valeur :

$$\nu'' = \nu\left(1 + \frac{V_y}{c}\right).$$

En particulier, les deux fréquences réémises par interaction de diffusion sont :

$$\begin{cases} \nu_0\left(1 + \frac{V_y}{c}\right) \\ \nu'\left(1 + \frac{V_y}{c}\right). \end{cases}$$

Considérons maintenant l'ensemble des atomes diffusants. Leur agitation désordonnée se traduira :

a) à l'émission, par l'élargissement des raies émises : c'est le phénomène bien connu de l'élargissement Doppler ;

b) à l'absorption, par un étalement des écarts $|\nu_0 - \nu'|$ qui déter-

minent les caractères de l'interaction, autour de l'écart $|\nu_0 - \nu_1|$ qu'il suffisait de considérer en l'absence d'agitation thermique. Comme en particulier, dans nos expériences, les écarts $|\nu_0 - \nu_1|$ sont faibles (il serait désirable de pouvoir les faire décroître jusqu'aux plus petites valeurs possibles), les écarts effectifs $|\nu_0 - \nu'|$ pourront le cas échéant s'annuler ou devenir de l'ordre de grandeur de la demi-largeur naturelle Γ_0 ; un même écart $|\nu_0 - \nu_1|$ pourra donc, selon la vitesse de l'atome en interaction, donner lieu à l'interaction de résonance ou à celle de diffusion : il y a là une complication dont il nous va falloir tenir compte.

a) Le calcul du profil de la raie large substituée par effet Doppler à une raie extrêmement fine (largeur naturelle) de fréquence ν, s'obtient classiquement à partir de la théorie cinétique des gaz.

La répartition de l'intensité en fonction de la fréquence $\nu + \Delta\nu$ dans la raie, est :

$$I(\nu + \Delta\nu) = I_0 e^{-\frac{4c^2}{\pi V^2}\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)^2} \tag{87}$$

V étant la vitesse moyenne des atomes :

$$V = 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \tag{88}$$

R, Cte des gaz parfaits,
M, masse moléculaire du gaz,
T, température absolue du gaz.

Il est commode d'introduire la *largeur* de la raie $\Delta\nu_D$ telle que :

$$I\left(\nu \pm \frac{\Delta\nu_D}{2}\right) = \frac{1}{2} I_0$$

[87] s'écrivant alors :

$$I(\nu + \Delta\nu) = I_0 e^{-4\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right)^2 \ln 2} \quad (\ln = \text{Log. népérien})$$

ce qui donne :

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu} = \frac{\Delta\lambda_D}{\lambda} = \frac{V}{c}\sqrt{\pi \ln 2} = 1,475\,\frac{V}{c}\,. \tag{89}$$

D'où :

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu} = 7,16.10^{-7}\sqrt{\frac{T}{M}}\,. \tag{89 bis}$$

Pour le mercure à la température de 15° C. :

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu} = 8,67.10^{-7}.$$

La largeur Doppler pour la fréquence de résonance ν_0 et les fréquences très voisines que nous aurons à considérer, a donc la valeur, dans les conditions indiquées :

$$\Delta\nu_D = 1{,}02 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}. \tag{90}$$

Dans l'échelle des longueurs d'ondes, il lui correspond :

$$\Delta\lambda_D = 2{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ Å}. \tag{90 bis}$$

Notons enfin que des variations de T de $\pm$ 6° C. autour de la valeur adoptée pour le calcul, n'affectent que de 1 o/o la valeur de $\Delta\nu_D$.

Remarque I. — Le « profil Doppler » est caractérisé par une décroissance très rapide lorsque $\Delta\nu > \Delta\nu_D/2$.

Pour :

$$\Delta\nu = 2\,\frac{\Delta\nu_D}{2} \qquad I = 0{,}0622\, I_0$$

$$\Delta\nu = 3\,\frac{\Delta\nu_D}{2} \qquad I = 0{,}00195\, I_0.$$

Remarque II. — Dans l'analyse du rayonnement diffusé, l'élargissement Doppler des deux fréquences réémises (fréquence Rayleigh et fréquence de résonance) impose une limite inférieure à $|\nu_1 - \nu_0|$ si l'on veut les séparer : il faudra que la valeur des écarts $|\nu_1 - \nu_0|$ jouant un rôle soit au moins égale à 2 ou 3 fois la demi largeur Doppler, soit :

$$|\nu_1 - \nu_0| > 1{,}5 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$$

ou encore :

$$|\lambda_1 - \lambda_0| > 3 \cdot 10^{-3} \text{ Å}.$$

Nous allons retrouver une condition du même ordre en considérant ce qui se passe à l'absorption du rayonnement primaire par les atomes diffusants.

b) Nous avons indiqué (§ A et B) que la probabilité d'émission d'un photon sur la fréquence ν est proportionnelle à :

$$\frac{1}{\left[(\nu_1 - \nu)^2 + \Gamma_1^2\right]\left[(\nu_0 - \nu)^2 + \Gamma_0^2\right]}.$$

La probabilité totale d'interaction entre le rayonnement primaire (fréquence ν_1) et l'atome s'écrit donc :

$$C^{te} \times \int_0^\infty \frac{d\nu}{\left[(\nu_1 - \nu)^2 + \Gamma_1^2\right]\left[(\nu_0 - \nu)^2 + \Gamma_0^2\right]} = \frac{C^{te}}{(\nu_1 - \nu_0)^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_0)^2}. \tag{91}$$

On obtient d'ailleurs le même résultat en prenant l'intégrale :

$$\int_0^\infty |C_n(t)|^2 dt$$

$C\,(t)\,|^2$ ayant la valeur (73).

La relation (91) est valable pour un atome au repos ; si l'atome est en mouvement, il faut remplacer ν_1 par la fréquence :

$$\nu' = \nu_1 + \Delta\nu \qquad \left(\Delta\nu = \nu_1 \frac{V_x}{c}\right).$$

Un atome ayant la composante de vitesse V_x a donc la probabilité d'entrer en interaction :

$$\frac{C^{te}}{(\nu' - \nu_0)^2 + (\Gamma_0 + \Gamma_1)^2} \cdot \tag{92}$$

Mais d'autre part la probabilité pour un atome de présenter cette composante V_x est elle-même de la forme :

$$C^{te} \times e^{-4\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right)^2 \ln 2} . \tag{93}$$

La probabilité d'une interaction mettant en jeu l'écart effectif de fréquence $|\nu_0 - \nu'|$ est donc :

$$f(\Delta\nu) = \frac{e^{-4\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right)^2 \ln 2}}{(\nu_1 + \Delta\nu - \nu_0)^2 + (\Gamma_0 + \Gamma_1)^2} \times C^{te}. \tag{94}$$

A un écart donné $|\nu_1 - \nu_0|$ mesuré dans le système S_0 de l'observateur, correspondent donc tous les écarts effectifs possibles $|\nu_0 - \nu'|$ avec des probabilités respectives fixées par (94).

Il est commode d'introduire les coordonnées réduites (utilisées dans le calcul de l'absorption par les gaz ou vapeurs, où interviennent de même à la fois le profil naturel et le profil Doppler des raies) :

$$\left\{\begin{aligned} \omega &= \frac{2(\nu_1 - \nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2} \\ \delta &= \frac{2(\nu_1 + \Delta\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2} \\ a &= \frac{2(\Gamma_0 + \Gamma_1)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2.} \end{aligned}\right. \tag{95}$$

On est ainsi amené à l'étude de la probabilité d'une interaction mettant en jeu l'écart réduit δ, probabilité proportionnelle à :

$$F(\delta) = \frac{e^{-(\delta - \omega)^2}}{\delta^2 + a^2} \cdot \tag{96}$$

Il est utile de préciser numériquement les valeurs des quantités figurant dans $F(\delta)$ dans le cas de nos expériences. On a alors :

$$\begin{aligned} a &\backsim 0{,}005 \\ \omega &= \frac{|\nu_1 - \nu_0|}{0{,}615 . 10^9} \\ \delta &= \frac{|\nu_1 + \Delta\nu - \nu_0|}{0{,}615 . 10^9} . \end{aligned}$$

Nous avons tracé (fig. 5) la courbe $F(\delta)$ pour :

$$\omega = 2,2 \qquad 3 \qquad 4 \qquad \text{correspondant à}$$
$$|\nu_1 - \nu_0| = 1,355 \qquad 1,85 \qquad 2,46 \qquad 10^9\ \text{sec}^{-1}$$

Ces courbes indiquent les importances respectives des diverses valeurs de δ qui interviennent, pour chacune des valeurs ω fixées.

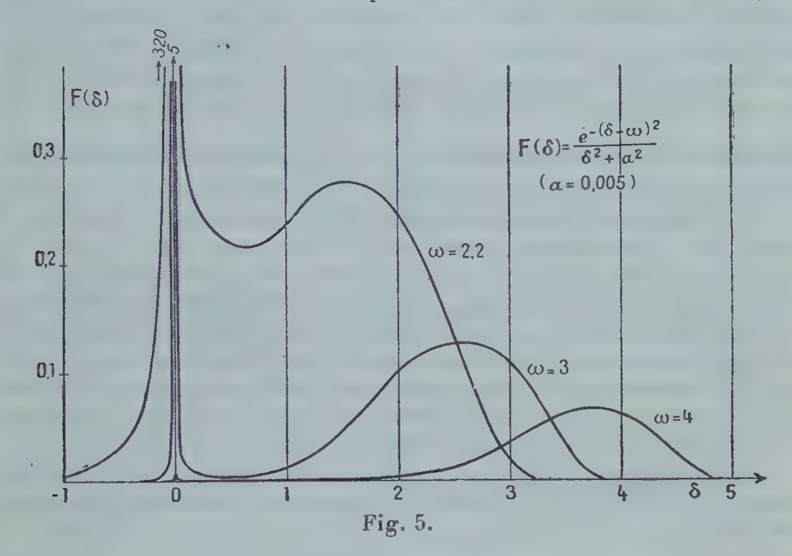


Fig. 5.

Les valeurs de δ très voisines de zéro correspondent à une *interaction de résonance*, les autres à des interactions de *diffusion* dont la durée moyenne est, pour chacune d'elles :

$$(97) \qquad \Delta t = \frac{1}{2\,|\nu_1 + \Delta\nu - \nu_0|} = \frac{0.81}{\delta}\ 10^{-9}\ \text{sec.}$$

Pour les grandes valeurs de ω, *donc de* $|\nu_1 - \nu_0|$, $F(\delta)$ possède un maximum pour une valeur de δ légèrement inférieure à ω, qui correspond à l'écart :

$$(98) \qquad |\nu' - \nu_0| = \frac{1}{2}\left[\,|\nu_1 - \nu_0| + \sqrt{(\nu_1 - \nu_0)^2 - \Delta\nu_D^2/\ln 2}\,\right].$$

Autour de ce maximum, $F(\delta)$ présente un profil assez voisin de celui de l'élargissement Doppler.

Un second maximum se produit en $\delta = 0$, c'est-à-dire pour $|\nu' - \nu_0| = 0$ il lui correspond l'interaction de résonance ; autour de ce second maximum, le profil de $F(\delta)$ est celui d'une raie naturelle de demi-largeur — a — ; pour $\omega \geqslant 4$ ce maximum est complètement négligeable. On peut dire que les *fréquences primaires* ν_1 *dont*

l'écart à ν_0 est supérieur à 2,4.10⁹ sec⁻¹ (soit $|\lambda_1 - \lambda_0| > 5.10^{-3}$ Å) provoquent uniquement des interactions de diffusion pure, avec durées de vies moyennes de l'ordre de $\frac{1}{2|\nu_1-\nu_0| \pm \Delta\nu_D}$ sec.

Remarque. — Bien entendu ces interactions de diffusion provoquent la réémission, outre les fréquences Rayleigh $\left(\nu_1 \pm \frac{\Delta\nu_D}{2}\right)$, de la fréquence de résonance ν_0, et ceci dans le système de référence S_A de l'atome. L'effet Doppler à l'absorption étant indépendant de l'effet Doppler à l'émission (directions orthogonales), dans le système S_0 de l'observateur on reçoit le profil $\left(\nu_1 \pm \frac{\Delta\nu_D}{2}\right)$ élargi lui-même par effet Doppler, et le profil $(\nu_0 \pm \Delta\nu_D/2)$ [1].

Si ω diminue et devient inférieur à 4, le maximum $|\nu' - \nu_0| = 0$ prend de l'importance, tandis que le maximum (98) s'écarte de $|\nu_1 - \nu_0|$. Entre eux, la courbe $F(\delta)$ passe par un minimum qui n'est plus tout à fait négligeable. Tant que $\omega > 2,6$, les deux maxima restent bien séparés par un minimum faible ; pour les valeurs plus faibles, l'interaction de diffusion met en jeu des valeurs de $|\nu' - \nu_0|$ qui s'étendent jusqu'à zéro, c'est-à-dire qu'il n'est plus possible de séparer diffusion et résonance (Pour $\omega < 2$, seul subsiste le maximum qui coïncide avec $\delta = 0$, à une petite fraction de — a — près).

Il est intéressant d'évaluer le rapport entre les intensités des interactions de diffusion et de celles de résonance ; on obtient le tableau suivant :

ω	0	2,2	3	4	
$\|\nu_1 - \nu_0\|$	0	1,355	1,85	2,46	$\times 10^9$ sec⁻¹
$\|\lambda_1 - \lambda_0\|$	0	2,92	4,0	5,3	$\times 10^{-3}$ Å
$\frac{\text{I (Diffusion)}}{\text{I (Résonance)}}$	0	0,1	3	3 000	
Aspect du phénomène	Résonance prépondérante →	← Résonance et diffusion →		← Diffusion seule →	

Il résulte de ce tableau que pour étudier correctement la diffusion il est nécessaire de supprimer, dans le rayonnement primaire, toutes les fréquences ν_1 telles que :

$$|\nu_1 - \nu_0| < 1,8.10^9 \text{ sec}^{-1}$$

ou tout au moins de n'en laisser subsister qu'une fraction suffisamment faible. En particulier, pour constater l'existence dans le rayon-

(1) La notation $(\nu \pm \Delta\nu_D/2)$ désignant l'ensemble de la raie Doppler centrée sur ν.

nement diffusé de la fréquence de résonance (ν_0), il sera nécessaire que toute interaction de résonance pure soit supprimée ($|\nu_1 - \nu_0| > 2.10^9$ sec^{-1}) ; l'étude, sur les fréquences Rayleigh, de la durée de l'interaction de diffusion, exigera une condition un peu moins stricte si l'on prend soin de supprimer, par une cuve absorbante convenable placée sur le faisceau diffusé, tout le rayonnement de fréquence (ν_0).

III. — Etude expérimentale.

(A) Montage. — Le montage expérimental est celui qui a été décrit dans la Ire partie complété par les éléments suivants :

a) une seconde cuve absorbante, que nous désignerons par C_2,

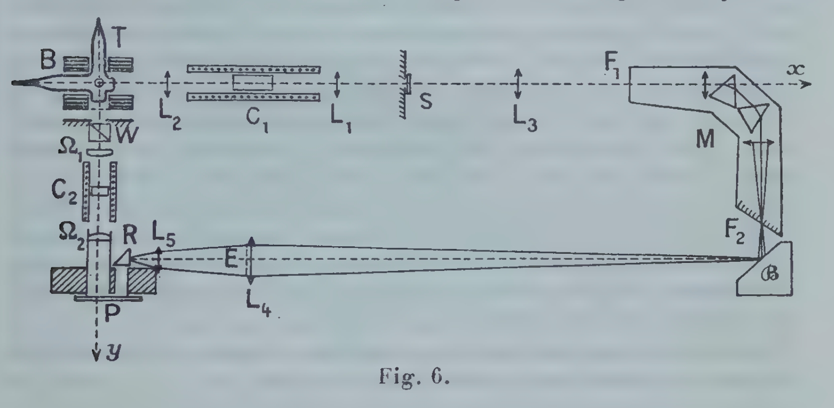


Fig. 6.

placée sur le faisceau de lumière diffusée suivant l'axe *oy* ; cette cuve est semblable à celle qui est interposée sur le faisceau primaire (C_1) mais son épaisseur est de 2 cm. seulement ; sa température est réglable, la pression de la vapeur de mercure qu'elle contient est fixée par la température de la goutte liquide située à l'extrémité la plus froide ; celle-ci peut au besoin être plongée dans l'air liquide ;

b) un dispositif permettant la graduation en densités optiques des plaques photographiques. Le rayonnement issu de la source S dans la direction *ox* et le sens opposé à celui qui va vers le tube-laboratoire T, est focalisé par une lentille L_3 sur la fente F_1 d'un monochromateur en quartz, M (fig. 6). Une fente F_2 placée à la sortie de celui-ci isole la raie 2 537 Å ; un bloc B de carbonate de magnésie reçoit le rayonnement monochromatique transmis par M, et le diffuse ; la fraction diffusée dans une direction parallèle à *ox* est reçue par une lentille de champ L_4 contre laquelle est placé un *échelon de densités opti-*

ques E; le faisceau est concentré, à travers une nouvelle lentille L_5, sur un prisme à réflexion totale en quartz qui le renvoie, parallèlement à *oy*, sur la plaque photographique P; la lentille L_5 donne sur P une image de l'échelon E. En même temps que se poursuit une pose photographique avec le rayonnement diffusé par les atomes de mercure du tube T, l'image de l'échelon E donnée par un rayonnement de *même longueur d'onde*, agissant *pendant le même temps*, se forme sur la *même plaque* ; les fluctuations éventuelles d'intensité de la source S se trouvent automatiquement compensées au point de vue photométrique, car le rayonnement à mesurer et le rayonnement d'étalonnage en sont également affectés. L'échelon est formé par quatre plages rectangulaires découpées dans un disque de quartz fondu, chacune ayant 2×5 mm²; une couche mince de palladium obtenue par évaporation sous vide, recouvre chaque lame; l'opération a été exécutée par les soins de l'Institut d'Optique (Laboratoire de M. Arnulf); après obtention d'une série de densités optiques échelonnées, les dépôts ont été recuits pour stabilisation ; les lames sont serties dans une monture, séparées par un petit écran opaque, de manière que sur la plaque photographique le *fond* du cliché apparaisse entre chaque plage impressionnée : la correction d'inégale densité du fond est ainsi facilitée. *L'étalonnage de l'échelon* a été fait par nous-même *dans les conditions mêmes de son utilisation*, c'est-à-dire l'échelon étant en place dans le montage comme indiqué figure 6, par plusieurs séries de poses d'égales durées, avec des éclairements variables, dans des rapports connus, du plan de E (et, bien entendu, sur la longueur d'onde 2 537 Å).

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant, où les densités optiques des plages sont données à $\pm$ 0,01 près.

Densités optiques, plages nos à 0,01 près	1	2	3	4
Avant recuit (mai 1944)	0	0,71	1,485	2,15
Immédiatement après recuit à l'Institut d'Optique (juillet 1944) . .	0	0,715	1,485	2,20
4 mois après le recuit (novembre 1944)	0	0,58	1,23	1,84
10 mois après le recuit (avril 1945) .	0	0,58	1,24	1,84

On voit que le recuit paraît avoir été totalement inefficace; par contre, un « vieillissement » extrêmement important a été constaté au bout de quatre mois : nous pensons que l'ozone formé, autour de la source, par l'absorption par l'oxygène de la raie 1 849 Å, a favorisé ce vieillissement. Au bout de quatre mois, l'échelon était stabilisé ainsi qu'en témoignent les mesures faites six mois plus tard ; au point de vue photométrique, nous n'avons évidemment retenu, dans l'étude

de la diffusion, que les mesures faites après stabilisation de l'échelon.

Les mesures photométriques ont été effectuées à l'aide du microphotomètre de Chalonge, du Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne. Les caractéristiques des plaques photographiques étaient tracées d'une part en coordonnées « Densités optiques, Logarithmes des éclairements », d'autre part en coordonnées « Absorption due aux plages, Logarithmes des éclairements ».

Les premières coordonnées sont favorables à un tracé précis pour les densités supérieures à 0,7, les secondes pour les densités inférieures à 0,7. Nous obtenions ainsi un bon tracé des caractéristiques bien que nous n'en ayons que quatre points.

(B). — Les théories exposées dans la partie II de ce mémoire, ont été faites pour un rayonnement primaire *monochromatique* (fréquence ν_1 à la largeur naturelle près). En fait le rayonnement primaire est constitué par de petites bandes étroites, situées entre les centres hyperfins de la raie 2 537 Å (I, fig. 2). Les résultats de la IIe partie sont applicables à chacune des bandes infiniment minces que l'on peut découper dans les bandes plus larges constituant l'ensemble des fréquences primaires (ν_1) à condition d'interpréter les résultats d'expérience en tenant compte des contributions respectives de chacune de ces bandes infiniment minces. Il nous faut donc commencer par déterminer exactement les *courbes de répartition spectrale de l'intensité dans le rayonnement primaire*, pour des conditions données d'expérience. Cette répartition est fixée par l'absorption de la cuve C_1. Soit ν une fréquence émise par la source, entre par exemple les composantes X_{202} et X_{200} (fig. 7) de la raie 2 537 Å. Le coefficient d'absorption k_ν de la vapeur contenue dans C_1, pour cette fréquence ν, est une fonction des écarts entre ν et les fréquences des divers centres hyperfins ; pratiquement, dans le domaine des pressions où nous aurons à calculer $k(\nu)$, ce sont les deux composantes les plus voisines, de part et d'autre de ν, qui interviennent ; appelant $I_0(\nu)$, l'intensité du rayonnement primaire pour la fréquence ν *avant* traversée de C_1, $I(\nu)$ après C_1, on a :

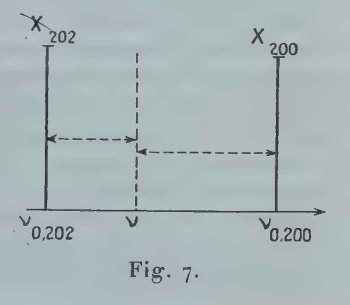


Fig. 7.

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-k_\nu l} \tag{99}$$

avec :

$$k_\nu = k(\omega_{202}) + k(\omega_{200})$$

l désignant la longueur de la cuve C_1, ω_{202} et ω_{200} étant les « écarts réduits » entre la fréquence ν et les deux fréquences hyperfines de résonance voisines, soit :

$$\omega_{202} = \frac{2(\nu - \nu_{0,202})}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2}$$

$$\omega_{200} = \frac{2(\nu - \nu_{0,200})}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2}.$$

Les causes qui interviennent pour déterminer les valeurs de $k(\omega)$ en fonction des écarts réduits ω, sont :

1° L'amortissement naturel Γ_0 de chaque raie de résonance ;

2° L'effet Doppler dû à l'agitation thermique des atomes dans la cuve C_1 ;

3° Les chocs et les interactions mutuelles des atomes dans C_1.

Tant que la pression p_1 dans C_1 reste inférieure à ou de l'ordre de 10^{-2} mm., l'épaisseur traversée étant de 10 cm., l'effet des chocs et interactions mutuelles peut être négligé (20) ; l'effet des deux premières causes, qui subsistent seules, peut alors être intégralement calculé. Nous allons indiquer les étapes de ce calcul.

Désignons toujours par ω l'écart réduit entre une fréquence ν du rayonnement primaire et la fréquence de l'une des composantes hyperfines voisines. Par suite de l'effet Doppler, la fréquence ν peut être absorbée par un atome par rapport auquel l'écart effectif est δ et non ω ; la probabilité en est proportionnelle à :

$$\frac{e^{-(\delta-\omega)^2}}{\delta^2 + a^2}$$

(raisonnement et définition des grandeurs identiques à ceux de la IIe partie, (D) (94) (95) (96)).

La probabilité totale d'absorption de la fréquence ν, par rapport au centre hyperfin distant de ω, est donc :

$$\text{(100)} \qquad C^{te} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(\delta-\omega)^2}}{\delta^2 + a^2}\, d\delta.$$

D'où :

$$\text{(101)} \qquad k(\omega) = k(0)\frac{a}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(\delta-\omega)^2}}{\delta^2 + a^2}\, d\delta.$$

Voigt (21) et Reiche (22) ont les premiers établi ces relations, et ont donné une table des valeurs de la fonction :

$$F(\omega) = e^{-\omega^2}\int_0^{\omega} e^{y^2} dy$$

qui permet le calcul de $k(\omega)/k(0)$ pour les petites valeurs de a, l'intégrale (101) pouvant alors s'écrire :

(102) $$\frac{k(\omega)}{k(0)} = e^{-\omega^2} - \frac{2a}{\sqrt{\pi}}\left[1 - 2\omega F(\omega)\right].$$

La valeur de $k(0)$ s'obtient à partir de la propriété de $\int k_\nu d\nu$ d'être un invariant (20) égal à $\frac{\pi\varepsilon^2 N f}{mc}$:

(103) $$k(0) = \frac{2}{\Delta\nu_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\pi\varepsilon^2 N f}{mc}$$

N désignant le nombre d'atomes absorbants (de fréquence hyperfine ν_0 considérée) par centimètre cube, f l'intensité d'oscillateur relative à la raie de résonance. Pour la raie 2537 Å du mercure $f = 0{,}026$ (23) (5) (25).

On en déduit la valeur de $k(0)$:

(103 *bis*) $$k(0) = 3{,}9 \cdot 10^{-4}\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D}N.$$

Quant à a sa valeur est ici :

$$a = \frac{\Gamma_0}{\Delta\nu_D}2\sqrt{\ln 2} = 0{,}0011$$

(Nous ne devons pas, comme en (95) faire intervenir Γ_1 puisqu'ici nous décomposons la bande spectrale du rayonnement primaire en composantes monochromatiques).

Nous aurons à calculer la courbe de répartition spectrale de l'intensité dans le rayonnement transmis par C_1 pour diverses valeurs de la pression p_1 de la vapeur qu'elle contient ; nous indiquerons le détail des calculs seulement pour celle des valeurs de p_1 qui a été choisie pour les expériences destinées à la vérification précise de la loi théorique (83).

Il fallait choisir p_1 de telle manière que :

1° les effets de chocs et interactions mutuelles n'interviennent pratiquement pas dans la cuve C_1, condition nécessaire pour que l'absorption calculée corresponde à l'absorption réelle ; cela imposait :

$$p_1 \lesssim 10^{-2}\ \text{mm}.$$

2° l'interaction de résonance pure soit pratiquement éliminée, la fraction résiduelle de l'émission à laquelle elle donne lieu devant pouvoir être totalement absorbée par la cuve C_2 du faisceau secondaire (cela afin de ne pas perturber les mesures de la polarisation lorsque H varie) ;

3° les écarts effectifs $|\nu_1 + \Delta\nu - \nu_0|$ mis en jeu par l'interaction de diffusion soient assez grands pour laisser x petit devant l'unité :

$$(x = \Delta\nu_H / |\nu_1 - \nu_0|).$$

La valeur adoptée $p_1 = 0{,}029$ mm. (température de la paroi froide de C_1, 62° C.) remplit, théoriquement et pratiquement, ces conditions.

Remarque. — La détermination des tensions de vapeur p_1 à partir des températures t_1 de la paroi froide, a été faite à l'aide des tables de tension de vapeur des International Critical Tables, vol. III, p. 206 ; ces tables ont été dressées après examen de nombreuses mesures (antérieures à 1928) et sont en bon accord avec les mesures les plus récentes (25).

— *Données numériques concernant l'absorption provoquée par la cuve* C_1 *pour* $p_1 = 0{,}029$ *mm.* (température d'ensemble 80° C.). Nous conduirons les calculs pour les fréquences comprises entre les composantes X_{202} et X_{200}, et nous étendrons ensuite les résultats.

Calcul de k_0. — Il faut préciser les valeurs de N et $\Delta\nu_D$:

$$N_{total} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{22\,400} \times \frac{0{,}029}{760} \times \frac{273}{353} = 7{,}81 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$$

$$N_{202} = 7{,}81 \cdot 10^{14} \times 0{,}293 = 2{,}30 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$$

$$N_{200} = 7{,}81 \cdot 10^{14} \times 0{,}238 = 1{,}86 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$$

$$\Delta\nu_D = 1{,}02 \cdot 10^9 \times \sqrt{\frac{353}{290}} = 1{,}12 \cdot 10^9 \text{ sec.}^{-1}.$$

Valeur en sec^{-1} de l'unité d'écart réduit :

$$\frac{\Delta\nu_D}{2\sqrt{\ln 2}} = 0{,}675 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1} \qquad \text{(valable pour } C_1\text{)}$$

D'où :

$$\text{(103 ter)} \qquad \begin{cases} k_{0,202} = 1{,}35 \cdot 10^2 \\ k_{0,200} = 1{,}08 \cdot 10^2. \end{cases}$$

Les tables de Voigt et Reiche permettent alors de dresser le tableau de valeurs suivant :

TABLEAU I

Absorption due à X_{202}					Absorption due à X_{200}		
ω (1)	$\frac{k(\omega)}{k(0)}$	$\nu_1 - \nu_{0,202}$ (10^9 sec^{-1})	$k_\omega l$	$e^{-k_\omega l}$	$\nu_1 - \nu_{0,200}$	$k_\omega l$	$e^{-k_\omega l}$
2	0,0188	1,35	25	0			0
2,2	0,0082	1,485	11	1,7 10^{-5}	3,855		10^{-5}
2,4	0,00325	1,62	4,4	0,0123	3,72	3,5	0,030
2,6	0,00130	1,755	1,75	0,17	3,585	1,40	0,24
2,8	0,000505	1,89	0,68	0,49	3,450	0,53	0,575
3,0	0,00021	2,02	0,275	0,755	3,315	0,22	0,79
3,2	0,000105	2,16	0,14	0,87	3,180	0,11	0,89
3,4	0,000070	2,30	0,094	0,91	3,045	0,076	0,927
3,6	0,000055	2,43	0,074	0,93	2,910	0,059	0,94
3,8	0,000047	2,56	0,0635	0,94			
4,0	0,000042				2,640	0,045	0,957
4,2	0,000037	2,835	0,050	0,95			
4,6	0,000030	3,10	0,0405	0,96	2,24	0,0324	0,97
5,0	0,000025	3,37	0,034	0,97			
6,0	0,0000165	4,05	0,022	0,98	1,29	0,0175	0,983
7,0	0,000012	4,72	0,016	0,985			

(1) ω représente l'écart réduit par rapport à X_{202} dans les calculs relatifs à X_{202} (col. 3, 4, 5) et par rapport à X_{200} dans les calculs relatifs à X_{200} (col. 6, 7, 8). Les écarts $|\nu_1 - \nu_0|$ sont, pour le tracé des courbes, rapportés à la même origine X_{202}.

La distance $X_{202} - X_{200}$ est de $5{,}34.10^9$ sec^{-1} (11).

En admettant, ce qui est sensiblement le cas avec le genre de source utilisé, que cette source émet un rayonnement primaire d'intensité constante entre chaque composante hyperfine, et en particulier entre X_{202} et X_{200}, on obtient la courbe de répartition spectrale de l'intensité dans le rayonnement primaire, entre X_{202} et X_{200}, représentée en (1) figure 8.

Remarque. — Le rayonnement peut, à la sortie de S, présenter un *fin renversement* autour de chaque centre hyperfin. Mais ce renversement affectant une largeur spectrale très inférieure à celle du renversement qu'introduit C_1, l'hypothèse précédente $I_0(\nu) = C^{te}$ reste valable dans toute la région spectrale où une intensité non nulle est transmise.

Un calcul analogue, que nous ne reproduisons pas, permet de construire la courbe de transmission dans le même domaine de la cuve C_2 de 2 cm. d'épaisseur, pour une pression $p_2 = 0{,}0070$ mm. ($t_2 = 42°$ C.). Ici il faut tenir compte, dans le calcul, de la couche renversante de vapeur interposée entre la trace du faisceau primaire

dans le tube T et la fenêtre de sortie de celui-ci ; pour correspondre aux expériences qui seront décrites plus loin, l'épaisseur de cette couche renversante a été prise égale à 45 mm., la tension de la vapeur dans T étant celle de la température 0° C. ($1,85.10^{-4}$ mm.). La courbe (3) figure 8 représente cette transmission de C_2.

Répartition, dans le rayonnement diffusé « sans changement de longueur d'onde » (à l'effet Doppler près) *des écarts effectifs* $|\nu_1 + \Delta\nu - \nu_0|$ mis en jeu par l'interaction de diffusion. Considérons la diffusion, par les atomes, admettant pour raie de résonance hyperfine X_{202}, de la bande spectrale incidente dont nous venons de calculer la répartition énergétique. Une fréquence ν_1, d'écart réduit $\omega = \frac{|\nu_1 - \nu_{0,202}|}{\Delta\nu_D} 2\sqrt{\ln 2}$, d'intensité $I(\omega)d\omega$ après traversée de C_1, donne lieu à une interaction mettant en jeu l'écart effectif δ avec une intensité proportionnelle à :

$$I(\omega)\frac{e^{-(\delta-\omega)^2}}{\delta^2 + a^2}d\omega.$$

Mais le même écart effectif δ est mis en jeu par interaction de toutes les autres fréquences (ν_1) présentes dans la bande primaire transmise, entre X_{202} et X_{200}, par sa cuve C_1.

L'intensité avec laquelle se produisent les interactions de diffusion d'écart δ est donc proportionnelle à :

$$\frac{1}{\delta^2 + a^2}\int_0^\Omega I(\omega)e^{-(\delta-\omega)^2}d\omega \qquad (104)$$

les limites d'intégration $0 - \Omega$ étant les abscisses de la bande spectrale $X_{202} - X_{200}$ considérée ; nous indiquerons plus loin comment tenir compte des autres bandes. Le calcul de (104) peut s'effectuer pratiquement, à partir de la courbe $I(\omega)$ tracée (courbe (1), fig. 8), de la manière suivante (tableau II) :

Le domaine spectral $X_{202} - X_{200}$ est décomposé en bandes étroites de largeur $\Delta\omega = 0,2$, dont ω désigne l'abscisse du centre ; pour chaque bande on lit sur la courbe (1), figure 8, l'intensité transmise $I(\omega)$. A l'aide du tableau à double entrée ci-après (II), on note, pour chaque couple de valeurs ω, δ la valeur de :

$$I(\omega)e^{-(\delta-\omega)^2}$$

(nombres figurant dans les cases du tableau, en regard des valeurs correspondantes de δ et ω). Les valeurs situées sur une même ligne horizontale correspondent au même δ et aux divers ω, elles sont sommées (colonne Σ) puis multipliées par $\frac{1}{\delta^2 + a^2}$; on obtient ainsi les importances relatives des divers écarts dans la diffusion ; elles sont évaluées en pour cent dans l'avant-dernière colonne ; enfin la dernière

colonne convertit les écarts δ en écarts $|\nu' - \nu_0|$ mesurés dans l'échelle des fréquences (cette conversion doit être faite avec une unité calculée pour la température de 18° C. environ du tube-laboratoire T, et non pour la température de C_1 ; cette unité vaut

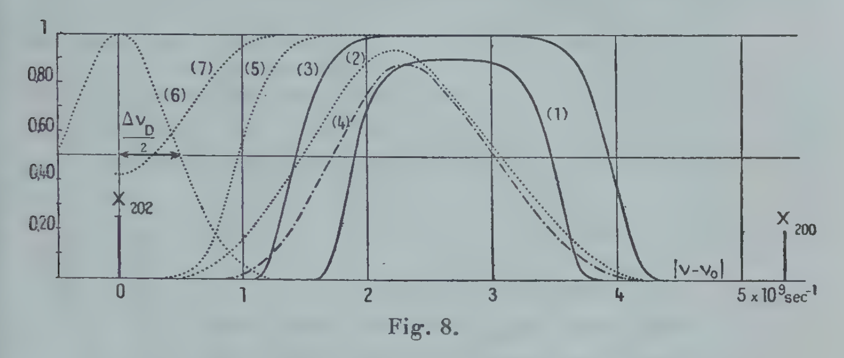


Fig. 8.

0,615.10⁹ sec⁻¹). La courbe (2), figure 8, reproduit les résultats de ces calculs : elle donne la répartition spectrale de l'intensité de la lumière diffusée, en fonction des écarts effectifs $|\nu' - \nu_0|$ mis en jeu par l'interaction de diffusion.

La courbe (2) n'est pas encore immédiatement utilisable ; en effet il est nécessaire, pour étudier correctement la dépolarisation par le champ magnétique du rayonnement diffusé sur les fréquences Rayleigh, de supprimer à l'aide de la cuve C_2 interposée sur le faisceau de lumière diffusée, toutes les fréquences centrales (ν_0) que transporte celui-ci : ces fréquences (ν_0) d'une part diminueraient la précision des mesures en ajoutant au rayonnement à étudier un rayonnement totalement dépolarisé, d'autre part pourraient même fausser les mesures par les variations que subirait leur transmission par la couche renversante du tube T (sortie) lorsque H varie. A la cuve C_2 interposée dans ces expériences, correspond la courbe de transmission (3) calculée par la méthode indiquée précédemment. Mais il ne faut pas réduire les ordonnées de (2) dans le rapport fixé pour chaque abscisse par (3) ; en effet les écarts $|\nu' - \nu_0|$ qui jouent pour déterminer les caractéristiques de l'interaction (intensité et durée moyenne) *ne sont pas les écarts* $|\nu - \nu_0|$ observés à la sortie de T et sur lesquels joue l'absorption de (3) : l'effet Doppler intervient une fois encore pour transformer chaque bande infiniment mince d'abscisse $|\nu' - \nu_0|$ en une bande large, de profil Doppler, s'étendant de part et d'autre de $|\nu' - \nu_0|$; les variations rapides de (3) entraînent comme conséquence que l'absorption subie par cette bande à travers C_2 n'est pas équivalente à celle qu'aurait subie une raie très fine localisée en son centre

Tableau II. — *Contributions respective*

I(ω)	0,005	0,08	0,36	0,64	0,80	0,86	0,88	0,90	0,90	0,90
δ \ ω	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
1	4.10^{-5}	0,003	0,007	0,005	0,002					
1,4	0,001	0,011	0,03	0,025	0,014	0,007	0,003			
1,8	0,0027	0,03	0,086	0,09	0,06	0,035	0,016	0,007		
2,2	0,004	0,055	0,19	0,24	0,19	0,12	0,07	0,035	0,016	0,007
2,6	0,005	0,076	0,30	0,44	0,42	0,32	0,21	0,125	0,07	0,035
3,0	0,004	0,076	0,36	0,61	0,68	0,60	0,47	0,33	0,22	0,125
3,4			0,30	0,61	0,80	0,83	0,75	0,62	0,48	0,33
3,8			0,19	0,44	0,68	0,83	0,88	0,86	0,76	0,62
4,2			0,086	0,24	0,42	0,60	0,75	0,86	0,90	0,86
4,6			0,03	0,09	0,19	0,32	0,47	0,62	0,76	0,86
5,0			0,007	0,025	0,06	0,12	0,21	0,33	0,48	0,62
5,4				0,005	0,014	0,035	0,07	0,12	0,22	0,33
5,8					0,002	0,007	0,016	0,035	0,07	0,12
6,2							0,003	0,007	0,015	0,04
6,6										
7,0										

(1) Bande transmise par C_1 ($p_1 = 0{,}029$ mm.) entre X_{202} et X_{200} diffusée par T (18

s effectifs $| \nu' - \nu_0 |$ *en diffusion* (1).

	0,87	0,83	0,75	0,56	0,30	0,05	0,001				
	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0	6,2	Σ	$\frac{\Sigma}{\delta^2 + a^2}$	o/o	$\mid \nu' - \nu_0 \mid$ (10^9 sec^{-1})
								0,01	0,01	0,3	0,615
								0,10	0,05	1,5	0,860
								0,35	0,11	3,3	1,11
								0,95	0,20	6,0	1,352
7								2,03	0,30	9,0	1,600
5	0,015	0,007						3,60	0,40	12	1,845
	0,07	0,035	0,013	0,004				5,20	0,46	13,7	2,090
	0,21	0,12	0,06	0,02	0,005			6,50	0,46	13,8	2,340
	0,47	0,31	0,18	0,08	0,02			7,20	0,41	12,5	2,580
	0,74	0,58	0,40	0,21	0,07			7,10	0,33	10	2,830
	0,87	0,81	0,64	0,39	0,16	0,02		6,35	0,25	7,5	3,08
	0,74	0,81	0,75	0,54	0,25	0,035		5,10	0,175	5,5	3,32
	0,47	0,58	0,64	0,54	0,30	0,05		3,40	0,10	3,0	3,56
	0,21	0,31	0,40	0,39	0,25	0,05	0,001	1,85	0,05	1,5	3,81
	0,07	0,12	0,18	0,21	0,16	0,035		0,80	0,01	0,3	4,05
		0,03	0,06	0,08	0,07	0,02		0,25	0,005	0,0	
										100,0	

m.). La courbe déterminée par les trois dernières colonnes est tracé en (2) figure 8.

$|\nu' - \nu_0|$. Pour obtenir les contributions respectives *dans l'interaction* des divers écarts $|\nu' - \nu_0|$ il faut donc effectuer les opérations suivantes : passer d'une bande infiniment mince $|\nu' - \nu_0|$ à la bande large qu'elle donne par effet Doppler ; opérer sur chaque ordonnée de cette bande la réduction dans le rapport fixé par la courbe (3) pour chaque abscisse ; évaluer (graphiquement) l'aire limitée par le profil transmis par C_2 ; cette aire est proportionnelle à l'intensité du rayonnement diffusé reçu après traversée de C_2 et dont la diffusion a mis en jeu l'écart effectif $|\nu' - \nu_0|$. On obtient ainsi la courbe (4) qui donne la répartition spectrale des importances relatives des écarts $|\nu' - \nu_0|$ au moment de l'interaction, dans le rayonnement effectivement reçu après C_2.

Cette répartition est la suivante :

Tableau III

Ecarts $\|\nu' - \nu_0\|$	Importance o/o	Ecarts $\|\nu' - \nu_0\|$	Importance o/o
$1,2.10^9$ sec^{-1}	1,53	$2,6.10^9$ sec^{-1}	12,0
1,4	3,06	2,8	10,01
1,6	5,81	3,0	8,03
1,8	8,88	3,2	5,90
2,0	11,47	3,4	3 85
2,2	13,20	3,6	2,06
2,4	13,20	3,8	1,0

La relation :

$$(83) \qquad P(H) = \frac{P_1}{1 - 4x^2} \frac{\sin 4\pi x}{4\pi x} \qquad x = \frac{\Delta\nu_H}{|\nu' - \nu_0|}$$

doit être appliquée à chacun des écarts de ce tableau, et le résultat d'ensemble s'obtient en affectant chaque résultat partiel du coefficient de contribution indiqué en regard de chaque écart.

En principe, il faudrait au préalable répéter tous les calculs qui précèdent d'une part pour la diffusion, par les atomes de fréquence hyperfine $\nu_{0,202}$, de la bande spectrale primaire symétrique de celle qui a été considérée (soit pour la bande comprise entre les composantes X_{202} et $a_{201}A_{199}X_{204}$) d'autre part pour chacune des quatre autres composantes hyperfines de la raie 2 537 Å. Chacun de ces calculs étant très long, cette répétition peut être évitée grâce aux considérations suivantes.

Les résultats expérimentaux qu'il s'agit de confronter avec les prévisions théoriques (en particulier avec la relation (83)) représentent

une *moyenne* des phénomènes élémentaires portant sur chaque composante hyperfine ; on peut donc chercher à obtenir les prévisions théoriques elles-mêmes comme une moyenne des prévisions relatives à chaque composante. Il s'agit de montrer que cette notion de moyenne conserve ici un sens, et d'en fixer le mode d'évaluation.

Or, il se trouve que les cinq composantes hyperfines ont des intensités de *même ordre*, que nous rappelons :

19,17 ; 29,27 ; 23,77 ; 14,45 ; 13,24.

Elles sont sensiblement équidistantes, leur équidistance étant d'ailleurs grande devant la demi-largeur Doppler. Les renversements introduits dans la traversée de C_1 autour de chaque composante hyperfine sont donc du même ordre ; par exemple pour $p_1 = 0{,}029$ mm. la demi-largeur du renversement autour de X_{202} est de $1{,}88 . 10^9$ sec^{-1}, tandis qu'elle est de $1{,}84 . 10^9$ sec^{-1} autour de X_{200}. Les courbes des contributions respectives des écarts $|\nu' - \nu_0|$ sont donc peu différentes les unes des autres lorsqu'on passe d'une composante à l'autre, et une *représentation moyenne* de ces courbes a un sens. Nous avons déterminé une courbe de répartition spectrale des fréquences primaires entre X_{202} et X_{200} (ces deux composantes sont, à elles seules, responsables de 64 o/o du rayonnement de *diffusion cohérente*) ; nous en avons déduit la courbe de répartition spectrale des contributions des divers écarts provenant de cette bande primaire, dans la diffusion par rapport à X_{202} ; ces calculs effectués pour une pression p_1 de la vapeur dans C_1, peuvent être considérés comme représentant la moyenne de l'effet des cinq composantes, pour une pression dans C_1 un peu différente p'_1.

Nous déterminerons le rapport p'_1/p_1 de la manière suivante :

Les contributions des diverses composantes hyperfines en *rayonnement de diffusion cohérente* (le seul donnant lieu aux mesures de P(H)) sont fixées par le tableau suivant (d'après les valeurs admises par Mitchell et Zemansky (20)).

Composantes . . .	$X_{204}A_{199}a_{201}$	X_{202}	X_{200}	$X_{198}b_{201}$	$B_{199}C_{201}$
Intensités relatives.	19,17	29,27	23,77	14,45	13,24
Taux d'émission cohérente . . .	0,39	1	1	0,74	0,345

D'autre part, les divers profils calculés (fig. 8) sont, en gros, déterminés par les coefficients k_0 (103) qui sont proportionnels aux intensités relatives (2e ligne du tableau ci-dessus) et à la pression

dans C_1. Si l'on ne tenait pas compte des taux d'émission cohérente, les calculs effectués pour p_1 et par rapport à X_{202} seraient valables pour l'ensemble des composantes et une pression p'_1 telle que :

$$\frac{p_1}{p'_1} = \frac{19.17 + 29.27 + 23.77 + 14{,}45 + 13{,}24}{5 \times 29\ 27}.$$

On tiendra compte des taux d'émission cohérente en pondérant l'importance de chaque composante, et on aura :

$$\frac{p_1}{p'_1} = \frac{(0.39 \times 19{,}17) + 29{,}27 + 23{,}77 + (0{,}74 \times 14{,}45) + (0{,}345 \times 13{,}24)}{[0{,}39 + 1 + 1 + 0{,}74 + 0{,}345] \times 29{,}27}$$

d'où :

$$p'_1 = 1{,}34\ p_1.$$

Par exemple les calculs effectués sur X_{202} pour $p_1 = 0{,}029$ mm. (62° C.) sont applicables à des expériences effectuées avec

$$p'_1 = 0{,}029 \times 1{,}34 = 0{,}039 \text{ mm. } (66°5).$$

Remarque. — La correction à faire subir à p_1 est de 30 o/o environ. Or, l'expérience montre qu'une variation de p_1 de 10 o/o n'affecte pas de manière sensible les courbes P(H) déterminées expérimentalement ; l'erreur possible commise dans le calcul de la correction de p_1 ne doit donc pas être décelable.

Application au calcul de P(H). — La relation (83) :

$$\frac{P(H)}{P_1} = \frac{1}{1 - 4x^2} \frac{\sin 4\pi x}{4\pi x} \qquad \left(x = \frac{\Delta\nu_H}{|\nu' - \nu_0|} = \frac{\varepsilon}{4\pi m} g \frac{H}{|\nu' - \nu_0|}\right)$$

doit être remplacée, dans le cas de plusieurs isotopes présentant des facteurs de décomposition g_k différents, par la somme :

$$\frac{P(H)}{P_1} = \sum_k \frac{\alpha_k}{1 - 4x_k^2} \frac{\sin 4\pi x_k}{4\pi x_k}$$

avec :

$$x_k = \frac{\varepsilon}{4\pi m} \frac{H}{|\nu' - \nu_0|} g_k$$

les coefficients α_k indiquant la contribution relative de chaque terme

$$\left(\sum_k \alpha_k = 1\right).$$

Le calcul des facteurs α_k a été fait (20) dans l'étude théorique de la polarisation des raies de résonance ; si l'on suppose une excitation

uniforme de toutes les composantes (« broad line excitation »), ce qui correspond à peu près au cas de nos expériences, on obtient les contributions α_k que nous indiquons (d'après G. Breit) dans le tableau suivant ; en regard nous donnons la valeur correspondante de g_k :

Etats	α_k	g_k
Isotopes pairs : (quantique interne total $f = 1$ sur le niveau excité).	0,89	3/2
Isotope 199 : $f = 1/2$	0	
Isotope 199 : $f = 3/2$	0,0685	1
Isotope 201 : $f = 1/2$	0	
Isotope 201 : $f = 3/2$	0,019	2/5
Isotope 201 : $f = 5/2$	0,0235	3/5

D'après ce tableau, 90 o/o de l'émission cohérente (la seule qui soit affectée par les variations du champ H) sont dus aux isotopes impairs, de facteur $g = 1,5$; on commet donc une erreur négligeable (surtout si l'on songe à l'approximation de l'hypothèse de « broad line excitation ») en adoptant la relation (83) sous sa forme primitive à un seul terme, dans lequel on donne à g la valeur moyenne pondérée déduite du tableau ci-dessus, soit :

$$g = 1,45 \text{ au lieu de } 1,50.$$

D'où :

$$\Delta\nu_H = 2,03 \times 10^6 H \text{ sec}^{-1}.$$

Le calcul de $P(H)/P_1$ pour $H = 60$; 80 et 100, et le profil de fréquences primaires calculé précédemment (soit C_1 à 66°5, C_2 à 42°) est contenu dans le tableau suivant :

TABLEAU IV

Ecarts $\lvert \nu' - \nu_0 \rvert$	Importance o/o (courbe 4, fig. 17)	H = 60 g.		H = 80 g.		H = 100 g.	
		x	$\frac{100\ P(H)}{P_1}$	x	$\frac{100\ P(H)}{P_1}$	x	$\frac{100\ P(H)}{P_1}$
$1,2 \times 10^9$	1,53	0,101	1,195	0,135	0,965	0,169	0,69
1,4	3,06	0,087	2,565	0,116	2,25	0,145	1,76
1,6	5,81	0,076	5,04	0,1015	4,56	0,127	3,86
1,8	8,88	0,068	8,00	0,090	7,37	0,113	6,48
2,0	11,47	0,061	10,56	0,081	9 82	0,1015	8,96
2,2	13,20	0,055	12,35	0,074	11,65	0,0925	10,90
2,4	13,20	0,051	12,45	0,068	11,90	0,085	11,10
2,6	12,00	0,047	11,41	0,0625	10,97	0,078	10,60
2,8	10,01	0,0435	9,65	0,058	9,35	0,0725	8,90
3,0	8,03	0,0405	7,73	0,054	7,57	0,068	7,22
3,2	5,90	0,038	5,70	0,051	5,57	0,0635	5,40
3,4	3,85	0,036	3,73	0,048	3,64	0,060	3,55
3,6	2,06	0,034	2,00	0 045	1,96	0,0565	1,92
3,8	1,00	0,032	0,975	0,043	0 955	0,0535	0,94
	100,00		93,355		88,530		82,27

La dépolarisation par le champ magnétique du rayonnement de diffusion excité dans les conditions indiquées doit donc, d'après nos prévisions théoriques, être la suivante :

H	0	60	80	100 Gauss
$\frac{P(H)}{P_1}$	1	0,93.	0,885	0,823

Ces variations sont tout à fait observables. Il est préférable de ne pas pousser les mesures vers des valeurs du champ supérieures à une centaine de gauss, afin de rester dans la limite de validité de nos raisonnements ($x < 1$). Si nous définissons un écart moyen $\overline{\lvert \nu' - \nu_0 \rvert}$ comme l'écart qui produirait sensiblement, s'il était unique, le même effet que l'ensemble des écarts de l'expérience réelle, on trouve d'après le tableau :

$$\overline{\lvert \nu' - \nu_0 \rvert} \backsim 2,2.10^9 \text{ sec}^{-1}.$$

Pour cet écart moyen, on a $x < \frac{1}{10}$ même pour H = 100 g.

C) INFLUENCE DE L'EFFET FARADAY. — Il nous faut encore, avant

d'aborder les mesures proprement dites, tenir compte d'un phénomène susceptible de fausser l'interprétation de ces dernières : l'effet Faraday de magnéto-rotation. Lorsqu'un rayonnement polarisé rectiligne de fréquence ν se propage dans un milieu dispersif auquel est appliqué, parallèlement à la direction de propagation, un champ magnétique H, le plan de polarisation subit une rotation (généralement dans le sens du courant magnétisant) proportionnelle au chemin parcouru dans le milieu soumis au champ. Kuhn a donné la théorie complète de ce phénomène, et calculé l'angle de rotation χ du plan de polarisation :

$$(105) \qquad \chi = -\frac{Nlfe^3H}{8\pi m^2c^2}\sum_s \frac{g_s\beta_s}{(\nu-\nu_s)^2-\Delta\nu^2_{H,s}} \text{ U.E.S. C.G.S.}$$

la somme $\sum_s$ portant sur les diverses composantes hyperfines d'importances relatives β_s de fréquence centrale ν_s et de facteur de décomposition g_s.

Le rayonnement de diffusion observé dans nos expériences, parcourt un certain chemin l dans la vapeur de mercure avant de sortir du tube T; ce chemin est précisément parallèle au champ magnétique appliqué aux atomes diffusants. Il faut donc : *a*) s'assurer que l'effet Faraday subi par le rayonnement de diffusion cohérente ne suffit pas à expliquer la dépolarisation de celui-ci en fonction du champ ; *b*) si l'effet Faraday ne peut rendre compte des phénomènes observés, en tenir néanmoins compte à titre de correction qu'il faut calculer.

Nous procéderons, dans l'exposé des mesures expérimentales, à la justification *expérimentale* du premier point. Mais nous pouvons le faire également par le calcul à partir de l'expression théorique (105).

Les mesures de la polarisation du rayonnement diffusé, en fonction du champ H, ont été effectuées sur de la vapeur de mercure à la pression de $1{,}85.10^{-4}$ mm. (0° C.) et le parcours imposé parallèlement à H, dans cette vapeur, au rayonnement diffusé, étant $l = 4{,}5$ cm.

On a donc :

$$N = 6{,}0.10^{12}/\text{cm}^3.$$

Introduisant $x = \dfrac{\Delta\nu_H}{|\nu-\nu_0|}$ et la largeur Doppler $\Delta\nu_D$, on a pour le cas de nos expériences :

$$(106) \qquad \chi_\nu = 0{,}65\,\frac{\Delta\nu_D}{\Delta\nu_H}\,\frac{x^2}{1-x^2}.$$

Par un calcul analogue à ceux qui ont déjà été faits (tenant compte des importances relatives des divers écarts $|\nu'-\nu_0|$) on trouve pour

$H = 100$ g., un angle moyen de rotation $\overline{\chi_\nu} = 1°5$. Pour $H = 80$ g., $\overline{\chi_\nu} < 1/2°$. Ces angles restent petits devant l'angle moyen dont tourne le plan de polarisation par effet de durée finie d'interaction :

$$\theta_M = \pi x. \tag{85}$$

L'écart moyen déterminé précédemment $\overline{|\nu' - \nu_0|} = 2,2.10^9$ sec^{-1} donne pour θ_M : $\theta_M \backsim 16°\ 2/3$ pour $H = 100$ g., $\theta_M \backsim 13°\ 1/3$ pour $H = 80$ g. Nous prévoyons donc que l'*effet Faraday doit rester faible devant l'effet de durée d'interaction, mais qu'il est cependant indiqué d'en tenir compte* dans nos prévisions théoriques (1).

Il reste donc à calculer la correction à introduire.

S'il n'y avait pas de rotation du plan de polarisation *pendant l'interaction*, la polarisation observée serait uniquement due à l'effet Faraday et suivrait la loi :

$$\frac{P(H)}{P_1} = \frac{\cos^2 \chi_\nu - \sin^2 \chi_\nu}{\cos^2 \chi_\nu + \sin^2 \chi_\nu} = \cos 2\chi_\nu. \tag{107}$$

Dans le cas précédemment envisagé d'excitation, et pour $H = 100$ g. ($\chi_\nu = 1°5$) l'effet Faraday serait expérimentalement non décelable :

$$\frac{P(H)}{P_1} = 0,999.$$

Les écarts les plus faibles $|\nu' - \nu_0| = 1,2.10^9$ ne donneraient lieu eux-mêmes qu'à une variation de $P(H)$ insensible :

$$x = 0,169 \text{ donne } \frac{P(H)}{P_1} = 0,990.$$

Mais si l'effet Faraday s'ajoute à l'effet de durée d'interaction, son influence bien que petite devient décelable. Reprenant les relations (80) à partir desquelles nous avons calculé l'expression de $P(H)$:

$$\left\{ \begin{aligned} dI &= 4\pi\Gamma_0 \mid C_n(t) \mid^2 \cos^2 2\pi\Delta\nu_H(t - t_1)dt \\ di &= 4\pi\Gamma_0 \mid C_n(t) \mid^2 \sin^2 2\pi\Delta\nu_H(t - t_1)dt \end{aligned} \right. \tag{80}$$

nous devons maintenant leur substituer, pour tenir compte de la rotation ultérieure χ_ν due à l'effet Faraday :

$$\left\{ \begin{aligned} dI &= 4\pi\Gamma_0 \mid C_n(t) \mid^2 \cos^2 [2\pi\Delta\nu_H(t - t_1) + \chi_\nu]dt \\ di &= 4\pi\Gamma_0 \mid C_n(t) \mid^2 \sin^2 [2\pi\Delta\nu_H(t - t_1) + \chi_\nu]dt. \end{aligned} \right. \tag{108}$$

(1) Il ne faudrait pas, dans nos expériences, mesurer $P(H)$ avec la paroi froide de T à la température ambiante (15°) : l'effet Faraday deviendrait du même ordre que l'effet de durée d'interaction.

Le calcul se poursuit ensuite de la même manière et conduit à :

$$\frac{P(H)}{P_1} = \frac{1}{1-4x^2} \frac{\sin(4\pi x + 2\chi_\nu) - \sin 2\chi_\nu}{4\pi x}. \tag{109}$$

L'expression (109) doit, dans la prévision des résultats expérimentaux, être substituée à (83) toutes les fois que l'effet Faraday intervient de manière sensible.

Nous avons effectué, à l'aide de (109) et de l'expression (106) de χ_ν, le calcul des valeurs $\frac{P(H)}{P_1}$ que l'on doit observer dans les conditions d'excitation déjà envisagées (C_1 66°5, C_2 42°, T 0° pour les parois froides). Les calculs s'effectuent de la même manière que ceux que nous avons indiqués au tableau IV précédent, et nous donnerons seulement les résultats ; ceux que nous avions obtenus avec la formule (83) sont rappelés afin de montrer que l'effet Faraday ne joue que comme correction faible.

Tableau V

H	0	60	80	100
$\frac{P(H)}{P_1}$ sans effet Faraday	1	0,934	0,885	0,823
$\frac{P(H)}{P_1}$ avec effet Faraday dans T (0°, 4,5 cm.)	1	0,93	0,87	0,79

(D) Expériences et mesures. — a) *Composition spectrale du rayonnement diffusé.* — Nous devons prévoir, d'après ce qui précède, que le rayonnement réémis par la vapeur de mercure (excitée par le rayonnement primaire filtré par la cuve C_1) comprend :

— une émission de *diffusion* à la fois sur les fréquences Rayleigh (ν_1) et sur les fréquences propres (ν_0) ;

— éventuellement une émission de résonance intervenant à la faveur de l'effet Doppler, sur les fréquences propres (ν_0).

Dans l'ensemble, il doit donc apparaître deux groupes distincts de fréquences, l'un (le groupe (ν_0)) composé de raies larges (profil Doppler) centrées sur chaque centre hyperfin de la raie 2 537 Å, l'autre (le groupe (ν_1)) composé de bandes dont la largeur est déterminée par l'absorption de la cuve C_1 et l'effet Doppler dans le tube T (fig. 9*a*). Le rayonnement primaire ne comporte au contraire, à la sortie de C_1, qu'un seul groupe de fréquences correspondant, à l'élargissement

Doppler près, au groupe (ν_1) précédent (fig. 9*b*). Pour établir expérimentalement cette structure spectrale on ne peut avoir recours à l'analyse du rayonnement par un appareil interférentiel du type interféromètre de Perot et Fabry ; en effet, le pouvoir de résolution d'un tel appareil est limité ici d'une part, par la complexité de la raie de résonance (l'ensemble des cinq composantes hyperfines couvre un domaine d'une largeur d'environ 5.10^{-2} Å entraînant le chevauchement des divers systèmes d'anneaux dès que l'épaisseur de la lame d'air de l'interféromètre dépasse 5 mm.), d'autre part, par la faible intensité de la lumière diffusée conduisant, malgré des poses de l'ordre d'une dizaine d'heures, à l'utilisation de couches semi-transparentes de faible pouvoir réflecteur donnant par conséquent des

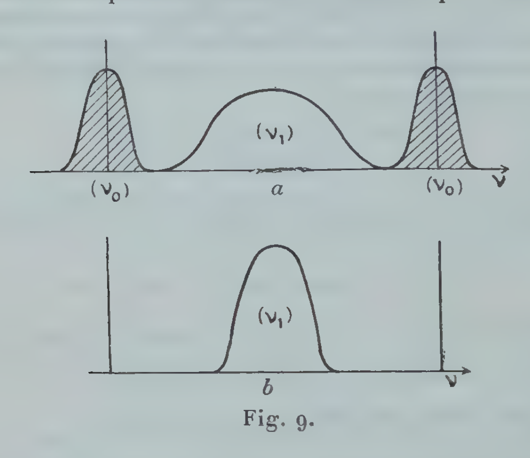


Fig. 9.

anneaux notablement élargis. Nous avons donc eu recours pour analyser l'émission de la vapeur de mercure excitée par le rayonnement primaire, à un procédé d'analyse bien plus sensible et très sélectif : l'interposition, sur le trajet du faisceau du rayonnement secondaire, de la cuve absorbante C_2 dont la vapeur de mercure peut être portée à des pressions variables à volonté.

La première expérience consiste à observer l'effet produit par l'interposition de la couche de vapeur de C_2 selon que cette cuve est placée *sur le faisceau primaire* à la suite de C_1, ou *sur le faisceau secondaire* ; s'il ne se produisait aucun changement de fréquence par diffusion, la position de C_2 serait indifférente, les pressions p_1 dans C_1 et p_2 dans C_2 étant maintenues fixes. Mais si la diffusion introduit un changement de fréquence tel que celui que schématisent les figures 9 (*a*) (*b*), on peut par choix d'une pression p_2 convenable modifier considérablement le rayonnement reçu sur la plaque photographique lorsqu'on passe d'une disposition à l'autre de la cuve C_2.

Pratiquement, nous avons réalisé l'expérience de la manière suivante :

1° Le tube-laboratoire T a été éclairé non par sa fenêtre d'entrée, mais latéralement tout près de sa fenêtre de sortie (fig. 10). On réduit ainsi à 9 mm. le chemin parcouru par le rayonnement secondaire dans la vapeur du tube T (pression $1,85.10^{-4}$ mm.) avant de sortir ; le rayonnement du groupe de fréquences (ν_0) qu'une couche de 45 mm. aurait presque complètement absorbé, est ainsi transmis dans la proportion de 50 o/o (calculée de la manière indiquée au § B) ce qui permet son observation.

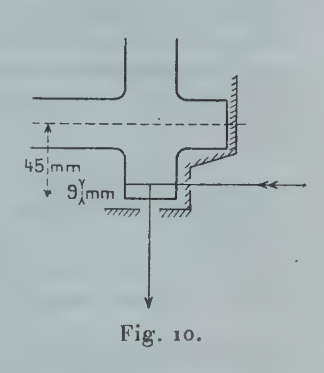


Fig. 10.

Nous avons conservé ce dispositif toutes les fois qu'il s'est agi d'étudier le rayonnement (ν_0) ou de le comparer au rayonnement (ν_1) l'accompagnant. Au contraire, pour l'étude de (ν_1) seul (détermination des courbes P(H) par exemple) nous sommes revenus à l'éclairage du tube T suivant l'axe de la fenêtre d'entrée, car ce dispositif permet d'éliminer complètement la lumière parasite renvoyée par les parois, donc de faire des mesures photométriques plus précises (absence de « fond ») et de rendre possibles de très longues poses (fréquences primaires éloignées davantage des fréquences de résonance).

2° Au lieu de déplacer la cuve C_2 du faisceau secondaire au faisceau primaire nous avons maintenu C_2 sur le faisceau secondaire, et donné aux pressions p_1 et p_2 des valeurs telles que l'absorption totale subie par une fréquence donnée entre la source et la plaque photographique réceptrice soit constante : il suffit que le coefficient d'absorption k_1 de la cuve C_1 (épaisseur l_1) et le coefficient k_2 dans $C_2(l_2)$ définis par (102) et (103), réalisent la condition :

$$k_1 l_1 + k_2 l_2 = C^{te} \tag{110}$$

d'une expérience à l'autre. Dans le domaine considéré (110) est d'ailleurs équivalente à :

$$p_1 l_1 + p_2 l_2 = C^{te}. \tag{111}$$

Les trois couples de valeurs réalisées furent les suivants :

(1) C_1 à 65° C_2 à — 180°, soit ($l_1 = 10$ cm., $l_2 = 2$ cm.)
$p_1 = 3,50.10^{-2}$ mm. $p_2 = 0$ $p_1 l_1 + p_2 l_2 = 0,35$

(2) C_1 à 65° C_2 à + 16°
$p_1 = 3,50.10^{-2}$ mm. $p_2 = 8,5.10^{-4}$ mm. $p_1 l_1 + p_2 l_2 = 0,35$

(3) C_1 à 62° C_2 à 63°
$p_1 = 2,9.10^{-2}$ mm. $p_2 = 3,08.10^{-2}$ mm. $p_1 l_1 + p_2 l_2 = 0,35$.

Dans chaque cas, nous avons mesuré à la fois l'intensité totale $I + i$ du rayonnement diffusé transmis par C_2, et sa polarisation. Nous donnons dans le tableau suivant le résultat de ces mesures, en indiquant le rapport $\frac{2i}{I - i}$ de l'intensité de l'émission dépolarisée à celle de l'émission totalement polarisée. *L'expérience avait lieu dans un champ magnétique de 8 gauss* ; l'émission polarisée $I - i$ était donc due uniquement au rayonnement de *diffusion cohérente*, et l'émission dépolarisée $2i$ était due à la fois aux émissions *cohérentes* de durée d'interaction longue (10^{-7} sec.) et aux émissions *incohérentes* quelle que soit leur durée d'interaction.

Tableau VI

$P = \frac{I - i}{I + i}$	$I + i$	$\frac{2i}{I - i}$	$I - i$	$2i$	Cas
0,325	1 (choisi pour unité)	2,07	0,325	0,675	(1) C_1 65° C_2 180°
0,575	0,56	0,74	0,323	0,237	(2) C_1 65° C_2 + 16°
0,640	0,47	0,56	0,300	0,170	(3) C_1 62° C_2 63°

Le simple examen de ce tableau montre que :

1° Un important changement de fréquence se produit par diffusion (variation de $I + i$) ;

2° Les émissions correspondant respectivement aux durées d'interaction courtes, et aux durées d'interaction longues (auxquelles il faut ajouter les émissions incohérentes) ne sont pas réparties en proportion constante le long du spectre (variation de P).

L'interprétation devient très claire si l'on se réfère aux profils donnés figure 8. Le spectre des fréquences primaires est très sensiblement, entre deux composantes hyperfines, celui de la courbe (1).

Nous avons tracé (courbe 7, fig. 8) la courbe de transmission de la couche renversante de vapeur du tube T (9 mm., 0° C.) ; c'est cette courbe qu'il faut considérer lorsque C_2 est à — 180° (cas I) ; on voit qu'alors le groupe de fréquences (ν_0) (profil Doppler figuré en [6],

fig. 8) est transmis dans la proportion de 50 o/o alors que le groupe (ν_1) (dont le spectre, avant élargissement Doppler à l'émission, serait figuré par la courbe des écarts effectifs (4)) est transmis intégralement. Lorsqu'on passe aux mesures du cas (2), le profil de transmission du rayonnement secondaire se déplace de (7) en (5) (cuve C_2 à 16° et couche renversante de T). On voit qu'alors presque tout le groupe (ν_0) est absorbé, alors que le groupe (ν_1) ne l'est encore que très peu. Or, l'expérience indique une réduction de ($I + i$) dans le rapport 1 à 0,56 ; puisque c'est presque seulement le groupe (ν_0) qui peut être absorbé dans ces conditions, nous en concluons que le rayonnement sortant de T contient environ 44 o/o d'émissions centrales (ν_0), *donc que le rayonnement émis dans la vapeur même de T contient environ 1,5 fois plus d'émissions centrales* (ν_0) *que d'émissions Rayleigh* (ν_1). Les colonnes ($I - i$) et ($2i$) du tableau de résultats nous indiquent de plus que le rayonnement totalement polarisé ne subit pas d'absorption sensible du cas (1) au cas (2), mais que toute l'absorption porte sur la fraction dépolarisée $2i$. En conséquence, et sous réserve d'une objection que nous lèverons plus loin (p. 307) les *durées d'interaction courtes n'apparaissent que dans le groupe* ν_1.

Passons maintenant du cas (2) au cas (3) : C_2 absorbe maintenant absolument tout le groupe (ν_0) et partiellement le groupe (ν_1). $I + i$ diminue un peu, $I - i$ diminue à son tour. Mais la polarisation de ce rayonnement, uniquement composé de fréquences (ν_1) n'est encore que de 0,64 ; l'émission Rayleigh contient donc encore 36 o/o d'émission incohérente ; or la théorie, nous l'avons montré, prévoit une émission incohérente lorsque le niveau fondamental n'est pas simple (cas des isotopes impairs) : il fallait donc s'attendre au résultat trouvé, bien que rien ne nous permette encore d'affirmer que là réside la seule cause d'émission incohérente.

Il reste à rechercher si les émissions qui apparaissent sur le groupe de fréquences (ν_0) sont dues aux interactions de *diffusion* ou proviennent d'interaction de *résonance* rendues possibles par l'effet Doppler. D'après les prévisions théoriques que nous avons pu faire précédemment (IIe partie, D, § *b*) les fréquences primaires ν_1 telles que $|\nu_1 - \nu_0| > 1{,}8 . 10^9$ sec^{-1} ne donnent lieu qu'à une interaction de résonance très faible ou nulle devant l'interaction de diffusion ; or le profil des fréquences primaires représenté par la courbe (1), figure 8 indique que 95 o/o du rayonnement primaire satisfont à la condition $|\nu_1 - \nu_0| > 1{,}8 \times 10^9$ sec^{-1}. L'interaction de résonance produite par l'ensemble de ce rayonnement primaire doit donc être faible devant l'interaction de diffusion, et le groupe de fréquences (ν_0) mis en évidence par les expériences qui viennent d'être décrites doit être émis, pour une fraction importante, par interaction de diffusion. Cependant l'importance de ce résultat nous a incité à chercher expéri-

mentalement, sans recours aux calculs théoriques de la IIe Partie (D, § b) si toute interaction de résonance a bien disparu lorsque les fréquences primaires (ν_1) sont réduites à celles que transmet la cuve C_1 à une température de 65° environ. Nous y sommes parvenus en observant les variations de la polarisation du rayonnement secondaire en fonction de la pression p_1 de la vapeur dans la cuve C ; on en déduit les variations, soit de $\frac{2i}{1-i}$ rapport de l'intensité de la fraction dépolarisée de l'émission à la fraction polarisée, soit de $\frac{2i}{1+i}$ proportion de l'émission dépolarisée ; le champ appliqué à la vapeur diffusante étant de 8 gauss, l'émission par interaction de résonance est tout entière contenue dans l'intensité $2i$, tandis que $1-i$ représente l'émission de diffusion cohérente sur les fréquences Rayleigh. Dans ces expériences, la cuve C_2 était supprimée, le tube T éclairé à 9 mm. de sa fenêtre d'observation (transmission du groupe (ν_0) dans la proportion de 50 o/o). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau VII

t_1 (°C)	— 180°	20	35	44 1/2	50	55	65	75	86
P_1 (en 10^{-3} mm.)	0,03 (1)	1,2	4,1	8,6	12,6	18	35	66	126
$P = \frac{1-i}{1+i}$	0,005	0,018	0,10	0,165	0,22	0,315	0,40	0,455	0,47
$\frac{2i}{1-i}$	200	55	9,1	5,0	3,55	2,20	1,50	1,20	1,15
$\frac{2i}{1+i}$	0,995	0,982	0,90	0,835	0,78	0,685	0,60	0,545	0,53

(1) Valeur représentant l'absorption dans la couche renversante de T traversée par le faisceau primaire.

La courbe de la figure 11 ci-après représente graphiquement les variations de $\frac{2i}{1+i}$ en fonction de p_1. L'allure du phénomène vérifie bien les prévisions de la IIe Partie (D, § b) ; pour les valeurs faibles de p_1, les fréquences primaires ν_1 sont insuffisamment écartées des

fréquences centrales ν_0 et l'interaction de résonance masquant d'abord complètement l'interaction de diffusion ($t_1 = -180°$) reste prépondérante ($t_1 = 20°$, $44°5$); mais son importance relative décroît très rapidement à mesure que les écarts $|\nu_1 - \nu_0|$ augmentent; la décroissance cesse ensuite brutalement, et la proportion résiduelle d'émission dépolarisée devient remarquablement constante à partir de $p_1 = 66.10^{-3}$ mm. (75° C.) : cette cessation brusque de l'interaction de résonance correspond au fait que les profils d'élargissement Doppler (voir par exemple courbe (6), fig. 8) tombent très brutalement à zéro sur leurs ailes.

Pour $p_1 = 35.10^{-3}$ mm. (65°) il ne subsiste guère que 15 o/o d'émission par résonance, et 3 o/o au plus pour $p_1 = 66.10^{-3}$ mm. (75°). *L'émission sur fréquences centrales (ν_0) décelée dans les expériences précédentes avec une intensité du même ordre que l'émission sur fréquences Rayleigh, doit donc bien être attribuée, pour sa presque totalité, à l'interaction de diffusion ; elle n'est pas due à une résonance résiduelle.*

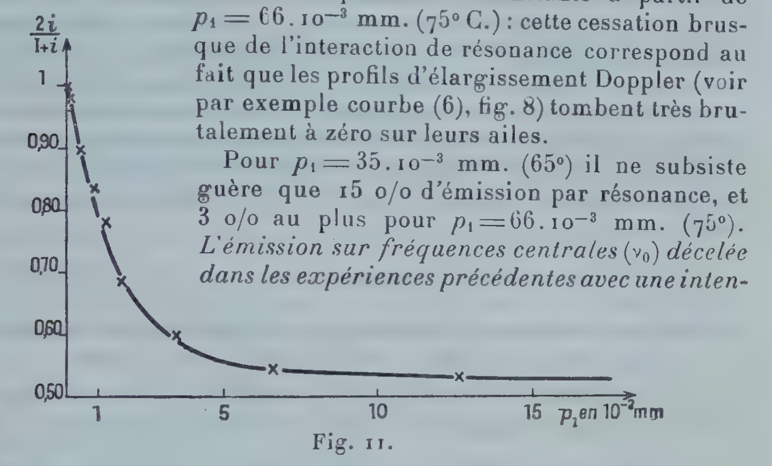


Fig. 11.

Remarque. — Il y a entre les mesures indiquées au tableau VI (cas (1), C_1 65°, C_2 — 180°) et celles qu'indique le tableau VII (pour C_1 à 65°, C_2 supprimée) une différence notable sur la valeur de P (0,325 et 0,40) et donc de $\frac{2i}{1-i}$ (2,07 et 1,50) ; cet écart n'est pas dû à une erreur photométrique ; il provient de l'extrême sensibilité du rayonnement de fréquence centrale (ν_0) à la présence, dans l'atmosphère, de traces de vapeur de mercure ; or dans les premières expériences, la cuve C_2 était très froide (son extrémité la plus froide plongeait dans l'air liquide) ; il en résultait la disparition totale de toute trace de vapeur de mercure non seulement à l'intérieur de C_2, mais également dans son voisinage sur une longueur d'une dizaine de centimètres le long du trajet du faisceau secondaire ; au contraire, dans les expériences du tableau VII, la cuve C_2 étant supprimée, cette région du trajet du faisceau secondaire était remplacée par l'atmosphère de la pièce ; malgré les ventilations assurées avant et après chaque mesure, des traces de vapeur de mercure subsistaient, provoquant une légère absorption supplémentaire du rayonnement de fréquence (ν_0).

Nouvelle analyse par la cuve C_2 du rayonnement diffusé. — La température t_1 de la cuve C_1 est fixée à 74° ($p_1 = 0,062$ mm.) c'est-à-dire à une valeur telle que, d'après l'étude précédente (fig. 11) le rayonnement secondaire ne comporte *au plus* que 2 à 3 o/o de son intensité due à la résonance. Le champ magnétique H est maintenu à une valeur de 8 gauss. La cuve C_2 est interposée sur le faisceau secondaire, et portée à des températures t_2 croissantes permettant une analyse progressive de la composition du rayonnement secondaire. On mesure à la fois l'intensité $I + i$ transmise, pour des conditions d'excitation fixes (C_1 à température-Cte, variations éventuelles de quelques pour cent de l'intensité de la source corrigées automatiquement par le dispositif d'étalonnage des plaques décrit précédemment), et la polarisation. Les résultats sont contenus dans le tableau ci-dessous.

Tableau VIII

t_2 (°C)	— 180°	0°	18°	40°	65°	90°
p_2 (en 10^{-3} mm.)	0,0035 [1]	0,185	1,0	6,0	35	160
P	0,42	0,50	0,62	0,63	0,72	0,75
$I + i$	1	0,84	0,68	0,67	0,54	0,185
$I - i$	0,42	0,42	0,42	0,42	0,39	0,14
$\frac{2i}{I - i}$	1,4	1	0,61	0,59	0,39	0,33
$\frac{2i}{I + i}$	0,58	0,50	0,38	0,37	0,28	0,25

[1] Valeur représentant l'effet de la couche renversante de T traversée par le faisceau secondaire.

Interprétation. — L'existence des deux groupes de fréquences distincts (ν_0) et (ν_1) est ici très bien mise en évidence. A mesure que p_2 augmente, la cuve C_2 absorbe des fréquences plus éloignées de chaque centre hyperfin ν_0, et l'intensité transmise $I + i$ diminue ; mais seule la fraction *dépolarisée* de l'émission subit, tout d'abord,

cette absorption : la *valeur de* $1 - i$ *(fraction polarisée) reste constante* tant que la température de C_2 ne dépasse pas 40° environ ; entre $t_2 = 18°$ et $t_2 = 40°$, toutes les grandeurs restent sensiblement constantes ; le groupe de fréquences (ν_0) est donc absorbé progressivement entre $t_2 = -180°$ et $t_2 = 20°$ environ ; son absorption est alors quasi totale et la constance de P et de $1 + i$ entre $t_2 = 18°$ et $t_2 = 40°$ indique l'absence, dans le spectre de diffusion, des fréquences balayées par l'arête du profil d'absorption de C_2 lorsque t_2 parcourt cet intervalle de température. Au delà, l'absorption reprend, et affecte cette fois la fraction dépolarisée et la fraction polarisée du rayonnement : c'est le groupe des fréquences Rayleigh (ν_1) qui est alors progressivement absorbé ; les deux groupes sont ainsi nettement séparés et nous constatons de nouveau que l'émission à durée d'interaction *courtes* $\left(\Delta t \sim \frac{1}{2\,|\nu' - \nu_0|}\right)$ se fait seulement sur les fréquences Rayleigh (ν_1). Les mesures antérieures traduites par la courbe (fig. 11) nous donnant la certitude que toute interaction de résonance est absente dans les conditions ($p_1 = 0{,}062$ mm.) où nous nous sommes placé, *nous pouvons affirmer comme vérifié par l'expérience que la diffusion donne lieu à l'émission non seulement des fréquences Rayleigh, mais aussi des fréquences de résonance des atomes diffusants.*

On peut représenter les résultats du tableau VIII d'une manière particulièrement suggestive en calculant, pour les diverses valeurs de p_2 qui y figurent, le profil de transmission de la cuve C_2 ; ces courbes de transmission (dont les courbes (1), (3), (5) de la figure 8 indiquent l'allure) présentent du côté de chaque fréquence centrale ν_0 une arête AB assez verticale (fig. 12) ; à chaque valeur de t_2 correspond donc une bande de fréquences absorbées par C_2 assez bien définie, que nous pouvons caractériser par sa demi-largeur $\Delta\nu_{C_2}$. Il est tout indiqué de représenter les grandeurs $(1 + i)$, $(1 - i)$, $(2i)$ tirées du tableau VIII en fonction de cette demi-largeur $\Delta\nu_{C_2}$ de la bande absorbée ; on obtient ainsi une représentation spectrale de la composition du rayonnement diffusé, reproduite (fig. 13). On y lit que le groupe des fréquences centrales (ν_0), totalement absorbé lorsque $t_2 = 18°$, ne s'écarte guère à plus de $\Delta\nu = 1{,}1 \cdot 10^9$ sec^{-1} de chaque centre hyperfin ; c'est bien là ce qu'il fallait prévoir, le profil spectral du groupe (ν_0) devant être celui d'une raie Doppler de demi-largeur $\frac{\Delta\nu_D}{2} = 0{,}5 \cdot 10^9$ sec^{-1}

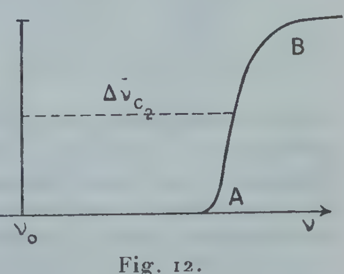


Fig. 12.

(comparer l'arc $2i$ de la fig. 13 entre $t_2 = -180°$ et $t_2 = 40°$, au pied de la courbe (6) (fig. 8) : c'est presque le tracé du profil Doppler [1], que nous donne l'analyse par la cuve C_2). Le palier des courbes $(I + i)$ et $(2i)$ entre $t_2 = 18°$ et $t_2 = 40°$ indique l'absence des fréquences comprises entre $\nu_0 + 1{,}1 \times 10^9$ et $\nu_0 + 1{,}5 \times 10^9$ (et aussi entre $\nu_0 - 1{,}1 \times 10^9$ et $\nu_0 - 1{,}5 \times 10^9$) dans le rayonnement diffusé ; puis apparaît le groupe ν_1 à partir de $\nu_0 + 1{,}5 \times 10^9$ (et de $\nu_0 - 1{,}5 . 10^9$).

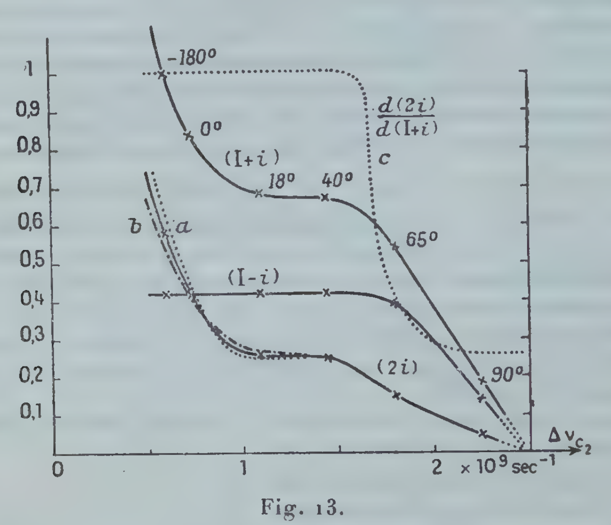


Fig. 13.

La limite vers laquelle convergent les trois courbes, $\nu = \nu_0 \pm 2{,}5 . 10^9 \text{ sec}^{-1}$ correspond au milieu de l'intervalle qui sépare deux composantes hyperfines : pour cette abscisse, l'absorption produite par C_2 est totale ; en réalité il est encore possible de déceler le rayonnement diffusé (par ex. avec $t_2 = 110°$), mais l'émission résiduelle encore transmise dans ces conditions doit correspondre à des fréquences situées de part et d'autre, et à l'extérieur, du groupe des cinq composantes hyperfines.

Etude de la bande Rayleigh (ν_1). — Nous avons calculé théoriquement le taux de transmission de la cuve C_2 pour une raie Doppler centrée sur ν_0 (profil 6, fig. 8), en fonction de p_2 ; nous avons effectué ce calcul pour les deux composantes hyperfines d'intensités extrêmes 29,3 o/o et 13,2 o/o, et avons représenté ces courbes de transmission en (a) et (b) avec les abscisses $\Delta\nu_{C_2}$ (fig. 13). Le choix de l'échelle des ordonnées reste évidemment arbitraire dans ce calcul théorique, et

[1] Ce sont les variations de la pente de la courbe $2i$ qui reproduiraient le profil spectral du rayonnement analysé.

nous l'avons fixé de manière à encadrer le point expérimental $t_2 = -180°$. Les courbes (*a*) et (*b*) encadrent alors l'ensemble de la courbe expérimentale $2i$ et atteignent toutes deux leur zéro (ordonnée 0,25 correspondant à l'absorption totale de (ν_0)) entre $t_2 = 18°$ et $t_2 = 40°$. Ceci confirme, d'une part, l'accord entre prévisions théoriques et expérience, et démontre, d'autre part, que la *cuve* C_2 *ne transmet plus aucune fréquence du groupe* (ν_0) *lorsque* t_2 *dépasse 40°*. Ce qui est transmis au delà appartient donc uniquement au groupe (ν_1) ; *or ce rayonnement n'est pas totalement polarisé et contient une importante fraction non polarisée. Donc les fréquences Rayleigh comportent non seulement l'émission de diffusion cohérente* $(I - i)$, *mais également une émission de diffusion incohérente* $2i$. Cette conclusion déjà tirée de l'examen du tableau VI, apparaît comme inévitable ; elle était à prévoir, d'après la théorie, du fait de la présence d'isotopes impairs à spins nucléaires non nuls.

Enfin la proportion d'émission incohérente varie avec la distance, dans l'échelle des fréquences, aux centres ν_0. On peut, à partir du tableau VIII ou mieux encore des courbes ($2i$) et ($I + i$) de la figure 13, mesurer la proportion de rayonnement incohérent le long du spectre de diffusion : lorsque C_2 passe d'une température t_2 à $t_2 + dt_2$, la courbe de transmission balaye une petite tranche spectrale (fig. 14) de position assez bien définie à cause de la pente abrupte de l'arête des courbes de transmission (se reporter aux courbes (1) et (3) de la fig. 8 par exemple). Pour cette variation dt_2 on mesure une diminution $-d(I + i)$ de l'intensité totale transmise par C_2 et une diminution $-d(2i)$ de l'intensité de la fraction dépolarisée du rayonnement transmis. Le rapport $\frac{d(2i)}{d(I + i)} = \alpha_i$ représente dans la bande (ν_1), la *proportion d'émission incohérente* dans chaque tranche spectrale balayée. Sur la figure 13 la courbe (*c*) donne les variations de ce rapport en fonction du renversement moyen $\Delta\nu_{C_2}$ introduit par C_2. L'interprétation de cette courbe (*c*) est assez intéressante.

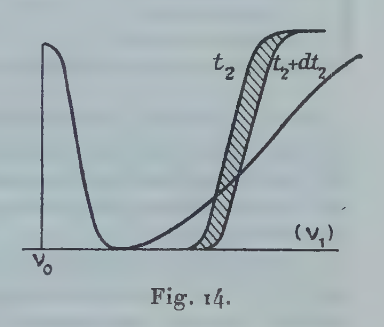


Fig. 14.

Tant que $\Delta\nu_{C_2} < 1,5.10^9$ sec^{-1} c'est la bande (ν_0) qui est analysée : sa dépolarisation étant totale, le rapport α_i reste égal à l'unité. Entre $\Delta\nu_{C_2} = 1,6.10^9$ sec^{-1} et $\Delta\nu_{C_2} = 1,8.10^9$ sec^{-1}, se produit une chute brutale de α_i, puis sa décroissance se fait plus lente, et α_i devient constant et égal à 0,26 au delà de $\Delta\nu_{C_2} = 2,15.10^9$ sec^{-1} (le tracé des courbes donne 0,26 de préférence à la valeur 0,25 fournie par le

point $t_2 = 90°$). Que signifie cette variation de la proportion d'émission incohérente dans les ailes de la bande Rayleigh (ν_1)? Elle est un effet des inégales intensités des composantes hyperfines de la raie 2 537 Å ; ces intensités sont, rappelons-le, les suivantes :

Tableau IX

Composante	(a, A, X_{204})	X_{202}	X_{200}	(b, X_{198})	(c, B)
Position	+ 21,5	+ 11,5	0	— 10,4	$-5,4 \times 10^{-3}$ Å
Intensité	19,17	29,77	23,77	14,45	13,24
Taux d'incohérence $\frac{2i}{1-i}$ (Excitation en lumière naturelle)	0,615	0	0	0,26	0,655

Dans ce tableau nous avons rappelé la nature de la composante (A, B proviennent de l'isotope 199 ; a, b, c de l'isotope 201), sa position par rapport aux autres, son intensité, enfin le taux d'incohérence qui la caractérise, dû à la multiplicité du niveau fondamental (IIe Partie, B(d)).

L'intensité de chaque composante est proportionnelle à la densité partielle des atomes dont la fréquence propre exacte est la fréquence centrale de cette composante (densité tenant compte du poids statistique des niveaux). Les nombres k_0 des relations (102) et (103) qui fixent les courbes d'absorption caractérisant l'influence des cuves absorbantes, sont proportionnels à ces intensités ; il en résulte que l'absorption imposée au rayonnement primaire par la cuve C_1, à une pression totale p_1 donnée, est *plus faible* autour des composantes faibles qu'autour des composantes fortes. Le rayonnement primaire contient donc des fréquences plus proches du centre hyperfin voisin autour des composantes faibles qu'autour des composantes fortes ; en conséquence :

a) on ne se trouve plus exactement dans l'hypothèse de « broad line excitation », qu'il vaudrait mieux en diffusion appeler hypothèse « d'égale excitation », que l'on admet lorsque l'on calcule le taux d'incohérence de l'ensemble du rayonnement (en lumière incidente naturelle ce taux est 0,26) ; par rapport à ce cas idéal, le cas d'excitation réalisé avantage les composantes faibles et (dans une moindre mesure) les composantes extrêmes.

Or il se trouve (tableau IX) que, précisément, les *composantes ainsi avantagées sont celles dont le taux d'incohérence est le plus élevé.* D'où cette conséquence que la polarisation du rayonnement émis par diffusion sur le groupe (ν_1) doit avoir une polarisation *inférieure* à celle (0,74) qu'il aurait dans le cas d'égale excitation. C'est bien ce que donne le tableau VIII pour $t_2 = 40°$ (transmission intégrale des bandes (ν_1) et absorption intégrale des bandes (ν_0)) avec $P = 0{,}63$.

b) Les ailes des bandes (ν_1) entourant une composante faible sont exaltées par rapport aux ailes des bandes (ν_1) entourant les composantes fortes, en comparaison de ce que donnerait le cas d'égale excitation (A cause de la loi en $\frac{1}{(\nu_0 - \nu')^2 + \Gamma_0^2}$ suivie par l'intensité du rayonnement diffusé); les centres de ces bandes au contraire sont diffusés à peu près dans le même rapport que dans le cas d'égale excitation. Par conséquent lorsque le profil d'absorption de la cuve analysante C_2 balaie les ailes des profils (ν_1), il affecte des bandes spectrales dans lesquelles l'importance relative des composantes de faible cohérence est beaucoup plus grande; au contraire, lorsque les ailes étant absorbées, le profil d'absorption de C_2 balaye le centre des bandes (ν_1), on retrouve la proportion normale d'émission incohérente. C'est ce phénomène qu'illustre la courbe (*c*) de la figure 13; sa chute verticale entre $\Delta\nu_{C_2} = 1{,}6$ et $\Delta\nu_{C_2} = 1{,}8 \cdot 10^9$ sec^{-1} correspond au fait que les fréquences qui subissent l'absorption de C_2 dans ce domaine appartiennent aux ailes extrêmes des composantes à fort taux d'incohérence (0,615 et 0,655); l'intensité absorbée est d'abord très faible et de l'ordre de l'intensité résiduelle des bandes (ν_0) (domaine $1{,}6 - 1{,}7 \cdot 10^9$ sec^{-1}) ce qui explique les valeurs de α_i comprises entre 0,65 et 1.

A mesure que l'absorption de C_2 affecte des bandes spectrales plus centrales dans chaque groupe de fréquences Rayleigh (ν_1), α_i diminue; lorsque seules subsistent les régions centrales, α_i atteint une valeur-limite 0,26 *qui correspond précisément au taux d'incohérence dans le cas d'égale excitation des cinq composantes.* Tous les faits observés se trouvent ainsi interprétés. Nous ferons remarquer à ce propos la finesse d'analyse que permet d'obtenir la méthode d'absorption progressive par la cuve C_2 placée sur le faisceau secondaire, avec mesure simultanée de l'intensité et de la polarisation du rayonnement transmis : on décèle l'influence de bandes spectrales localisées dans un intervalle de $0{,}1 \cdot 10^9$ sec^{-1}, c'est-à-dire $\Delta\lambda \backsim 2 \cdot 10^{-4}$ Å (soit un pouvoir de résolution de l'ordre de 10^7).

Autres mesures relatives à la bande (ν_1). — Nous réservons pour l'instant la question de la durée de l'interaction de diffusion conduisant à l'émission de la bande (ν_1) : elle sera étudiée en détail plus loin.

On peut se demander si une partie de l'émission (ν_1) dépolarisée

dans le champ de 8 gauss, n'apparaîtrait pas comme polarisée en champ nul : ce qui signifierait que cette fraction n'est pas totalement incohérente comme nous l'avons supposé ci-dessus, mais fait intervenir des durées d'interaction longues (la durée de vie normale de 10^{-7} sec. du niveau de résonance). Nous avons donc comparé la polarisation *en champ nul* à la polarisation dans le champ de 8 gauss de la bande (ν_1) *seule* ; la comparaison a été faite avec une grande précision, le tube-laboratoire T étant éclairé par son axe d'entrée normal.

Résultat. — Aucun changement de polarisation lorsque l'on passe de $H = 8$ g. à $H = 0$. *La fraction dépolarisée de l'émission* (ν_1) *est donc bien une fraction totalement incohérente.*

Nous avons d'autre part vérifié la proportionnalité de l'intensité diffusée sur la bande (ν_1), à la pression de la vapeur diffusante, toutes choses égales d'ailleurs. *L'émission* (ν_1) *incohérente est donc bien due, comme l'émission cohérente, à une diffusion atomique :* elle ne fait pas intervenir de chocs ou d'interactions entre atomes.

La durée de l'interaction qui donne lieu à l'émission (ν_1) incohérente n'est évidemment pas mesurable par l'action du champ magnétique ; toutefois si cette durée était celle de l'interaction de résonance (10^{-7} sec.) et non celle de l'interaction de diffusion cohérente, il faudrait prévoir lorsque l'on élève la pression de la vapeur diffusante une action des chocs entre atomes pendant la durée de l'interaction : cette action est sensible dès la température ordinaire sur le rayonnement de résonance (5), elle se traduirait par la substitution de la fréquence ν_0 à la fréquence ν_1 dans l'émission, et par conséquent par une diminution de la proportion d'émission incohérente (ν_1) lorsque, toutes choses égales, d'ailleurs, on accroîtrait la pression de la vapeur diffusante. Nous avons cherché si un tel effet existe, en portant la vapeur diffusante successivement à 15°, 52°5, 73° pour une température $t_1 = 110°$ de la cuve C_1 et $t_2 = 110°$ de la cuve C_2 (la vapeur du tube T n'intervient donc pas dans l'absorption primaire ou secondaire) [1]. Le rapport (émission incohérente)/(émission cohérente) est resté absolument invariable. L'effet des chocs est donc nul, ce qui ne s'explique que si la diffusion incohérente possède, comme la diffusion cohérente, une très courte durée d'interaction $\left(\frac{1}{2\,|\nu_0 - \nu'|}\right)$ pendant laquelle aucun choc n'a pratiquement de chance de se produire. Remarquons d'ailleurs que les raisonnements théoriques (IIe partie) par lesquels nous avons introduit la notion de durée d'interaction de la diffusion s'appliquent aussi bien à la diffusion incohérente qu'à la diffusion cohérente.

Durée moyenne de l'interaction de diffusion donnant lieu à

[1] Lorsque la vapeur diffusante n'est qu'à 15° il faut alors 60 heures de pose (absorption par C_1 et C_2 très forte).

l'émission des fréquences propres (ν_0). — Les expériences précédentes ont établi que dans un champ de 8 gauss le rayonnement *diffusé* de fréquence (ν_0) (tout rayonnement de résonance étant exclu par l'adoption d'une valeur suffisante pour la pression p_1 dans la cuve C_1) est entièrement *dépolarisé*. L'étude complète de ce rayonnement (ν_0) exige des mesures en champ faible et nul.

Mesures préliminaires. — Le champ de 8 gauss utilisé précédemment pouvant être soupçonné d'introduire un effet Faraday sensible *pour la bande* (ν_0) (la bande (ν_1) ne donne pas d'effet Faraday mesurable dans d'aussi faibles champs : IIIe partie, C), de nouvelles mesures ont été faites dans des champs inférieurs à 2 gauss ; en outre une étude du rayonnement de résonance proprement dit dans les mêmes champs a servi de comparaison afin d'établir par la mesure des durées d'interaction intervenant dans les deux cas, l'absence d'effet Faraday.

Dépolarisation par le champ magnétique du rayonnement de résonance. — La cuve C_2 est supprimée ; le tube T est maintenu à 0° C. (paroi froide) et éclairé près de sa fenêtre d'observation ; la cuve C_1 est elle-même supprimée. Dans ces conditions on observe uniquement une réémission de *résonance pure*. On mesure sa polarisation pour des valeurs de H allant de 0 à 1,2 gauss. Le champ magnétique terrestre est compensé par des bobines auxiliaires ; pour corriger la possibilité d'une faible composante résiduelle du champ terrestre parallèlement à la direction *oy* d'observation, le champ H appliqué est, pour chaque valeur, établi successivement dans les deux sens inverses de la direction *oy* par inversion du courant magnétisant.

Résultats.

H	0	+0,1	−0,1	+0,2	−0,2	+0,3	−0,3	+0,4	−0,4	+0,6	−0,6	+0,8	−0,8	1,2
P(H)	0,35	0,35	0,34	0,275	0,25	0,245	0,215	0,20	0,175	0,11	0,10	0,08	0,065	0,035
$\frac{P(H)}{P_0}$	0,99	0,99	0,96	0,775	0,705	0,69	0,605	0,56	0,50	0,32	0,285	0,22	0,18	0,10

Le tracé de la courbe montre que la correction de champ terrestre résiduel est de −0,03 gauss (par tracé du diamètre de la courbe). On en déduit P(0) = 0,355 ; d'où les taux de dépolarisation indiqués à la 3e ligne du tableau précédent.

La figure 15 reproduit les points expérimentaux ; la courbe tracée

est celle de la dépolarisation théorique avec pour valeur de la durée de vie $\tau = 1{,}08.10^{-7}$ sec., valeur la plus sûre d'après l'ensemble des travaux antérieurs (*loc. cit.* (20), p. 298); on voit que l'accord est excellent; nous en tirons la conclusion que les conditions expérimentales utilisées (pression de la vapeur en résonance : $1{,}85.10^{-4}$ mm. ; épaisseur de la couche renversante : 9 mm. : $H < 1{,}5$ g.) n'introduisent aucun effet Faraday sensible. Si donc nous répétons des mesures analogues pour le rayonnement *de diffusion* (et non plus de résonance) de la bande (ν_0), et que nous obtenons une courbe de dépolarisation identique, nous pourrons en conclure avec certitude que la durée d'interaction de diffusion est aussi $1{,}08.10^{-7}$ sec. *lorsqu'il y a*

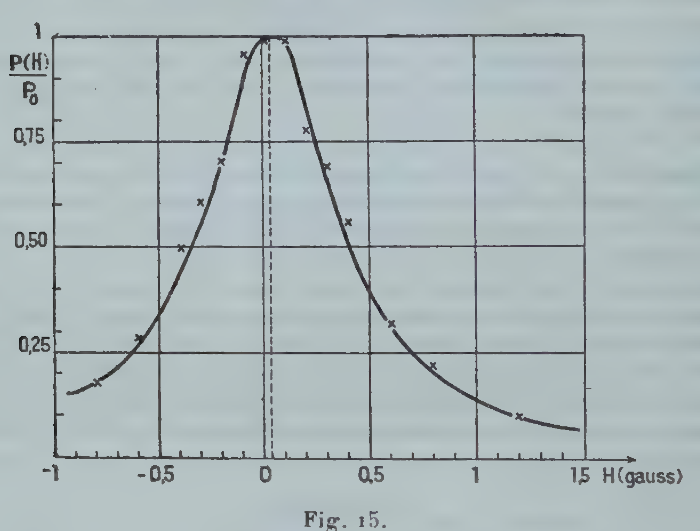


Fig. 15.

émission des fréquences propres (ν_0). Avant de passer à ces mesures, faisons une remarque sur la valeur de P(o) pour la résonance. Nous avons obtenu P(o) = 0,355, valeur faible même si l'on tient compte de la dépolarisation par chocs mesurée à V. v. Keussler (5) (pour la pression de $1{,}85.10^{-4}$ mm. de la vapeur en résonance, la polarisation n'est que 85 o/o de celle que l'on observerait à pression évanouissante) ce qui conduirait à :

$$0{,}74 \times 0{,}85 = 0{,}63.$$

La raison en est évidente : le rayonnement primaire est légèrement absorbé dans le tube-laboratoire T avant de parvenir dans la région observée ; l'absorption étant un peu plus grande sur les composantes hyperfines intenses (de taux de cohérence élevé) que sur les composantes faibles (dont le taux de cohérence est moindre) la polarisation

se trouve abaissée ; dans la source elle-même se produit déjà d'ailleurs, un léger auto-renversement agissant dans le même sens : nous avons observé la résonance pour des pressions très basses de la vapeur du tube T (paroi froide à des températures s'abaissant jusqu'à — 90° C.) et la polarisation-limite mesurée a été de 0,60. Répétons d'ailleurs que ce léger auto-renversement dans la source est sans effet dans l'étude de la *diffusion*, puisqu'alors le rayonnement primaire traverse la cuve C_1 dont l'absorption rend absolument négligeable celle qu'introduit la source même.

Dépolarisation par le champ magnétique du rayonnement diffusé sur les fréquences ν_0. — Le tube T est toujours à 0°, et éclairé à 9 mm. de sa fenêtre d'observation ; C_2 est toujours supprimée (pour éviter d'avoir à l'alimenter en air liquide pendant plusieurs heures). Mais C_1 est portée à 74°. On est alors certain qu'il n'y a plus de résonance, et que l'émission (ν_0) est due à la diffusion. Voici les résultats (correction faite du champ résiduel de — 0,03 g.).

H	0	0,4	0,8	3 gauss
P(H)	0,60	0,525	0,48	0,455

Interprétation. — La valeur trouvée pour H = 3 g. concorde avec celle qui avait déjà été obtenue dans des expériences précédentes pour la même valeur de la température de C_1 et H = 8 g. (tableau VII). Le rayonnement reçu ici se compose d'une fraction β_0 de fréquences (ν_0) et d'une fraction β_1 de fréquences (ν_1). Soit P_0 le taux d'émission cohérente de la première, P_1 celui de la seconde. On a :

Pour H = 0 $\qquad \beta_0 P_0 + \beta_1 P_1 = 0{,}60.$
Pour H = 3 g. $\qquad \beta_1 P_1 = 0{,}455$

(en effet toute l'émission ν_0 est alors dépolarisée, d'après nos résultats antérieurs).

$$\text{On a ensuite } P(H) = \beta_0 P'(H) + \beta_1 P_1 = \begin{cases} 0{,}525 & \text{pour } H = 0{,}4 \text{ g.} \\ 0{,}48 & \text{pour } H = 0{,}8 \text{ g.} \end{cases}$$

D'où :

H	0	0,4	0,8	3
$\frac{P'(H)}{P_0}$	1	0,48	0,17	0

Ces points se placent, aux erreurs de mesure près, sur la courbe de dépolarisation de la figure 15. Donc *l'émission* (ν_0) *du rayonnement diffusé correspond à une durée moyenne d'interaction égale à celle de la résonance :*

$$\tau = 1{,}08 . 10^{-7} \text{ sec.}$$

Nous connaissons d'autre part P_1, taux d'émission cohérente sur la bande (ν_1) pour C_1 à 74° (tabl. VIII) :

$$P_1 = 0{,}63$$

D'où :

$$\beta_1 = 0{,}725$$

et puisque :

$$\beta_0 + \beta_1 = 1$$

$$\beta_0 = 0{,}275.$$

Le taux de cohérence de la bande (ν_0) est donc :

$$P_0 = \frac{0{,}145}{0{,}275} = 0{,}53.$$

Ce taux P_0 est inférieur à P_1 à cause des *chocs* qui agissent sur le rayonnement (ν_0) pour le dépolariser partiellement, sans agir sur le rayonnement (ν_1) de durée d'interaction bien plus courte. Tenant compte du facteur 0,85 de dépolarisation par chocs déterminé par V. v. Keussler, on trouve pour taux d'incohérence-limite (pression nulle de la vapeur diffusante) de la bande ($\bar{\nu}_0$) :

$$P'_0 = \frac{0{,}53}{0{,}85} = 0{,}625.$$

C'est, à 0,005 près, la valeur de P_1. Or ce résultat est celui qu'il fallait attendre, la proportion d'émission incohérente devant être la même dans la bande (ν_0) ou dans la bande (ν_1), lorsque les chocs ne perturbent pas l'une des émissions.

Rapport des énergies diffusées sur (ν_0) *et* (ν_1). — La théorie (IIe partie) qui nous a amené à prévoir l'existence des fréquences (ν_0) dans le spectre de diffusion, nous a aussi permis de fixer le rapport des énergies diffusées sur chaque groupe (ν_0) et (ν_1) de fréquences (relations (41) et (60)) :

$$\frac{W_0}{W_1} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}.$$

Les expériences effectuées avec $t_1 = 74°$ (tableau VIII), c'est-à-dire sans résonance résiduelle appréciable, nous permettent d'évaluer le rapport $\frac{W_0}{W_1}$.

Appelons $I(\nu_0)$ l'intensité transmise par le tube-laboratoire T sur les fréquences (ν_0), $I(\nu_1)$ sur les fréquences (ν_1), et I_p l'intensité de l'émission totalement polarisée $1-i$. Les valeurs de $\frac{2i}{1-i}$ du tableau VIII donnent :

$$I(\nu_1) + I(\nu_0) = 1{,}4\ I_p + I_p \qquad (t_2 = -180^\circ).$$
$$I(\nu_1) = 0{,}59\ I_p + I_p \qquad (t_1 = 40^\circ)$$

D'où :

$$I(\nu_0) = 0{,}81\ I_p$$

et :

$$\frac{W_0}{W_1} = \frac{2I(\nu_0)}{I(\nu_1)} = \frac{1{,}62}{1{,}59} = 1{,}02$$

($W_0 = 2I(\nu_0)$ par suite du facteur de transmission de 50 o/o environ de la couche renversante de T).

La transmission de la couche renversante de T n'est évaluée qu'à 10 o/o près environ ; elle peut être même légèrement affaiblie par la présence de traces de vapeur de mercure dans l'atmosphère (dans les expériences utilisées ici, cet effet est réduit par la présence de la cuve C_2 à -180°). On peut donc dire que *à 10 o/o près le rapport* W_0/W_1 *est égal à l'unité ou peut-être légèrement supérieur.* Le rapport des amortissements naturels Γ_1/Γ_0 lui étant égal, on voit que l'amortissement Γ_1 dans la source doit être égal, ou légèrement supérieur, à l'amortissement Γ_0 dans la vapeur diffusante.

Ce résultat est tout à fait vraisemblable, la source contenant de la vapeur de mercure sous basse pression (température d'environ 80°) : l'élargissement de Γ_1 par chocs est encore négligeable ou du moins faible.

Nous nous trouvons donc dans les conditions idéales d'observation des « battements » prévus par la théorie (IIe Partie), puisque ceux-ci ont leur maximum de netteté lorsque $\Gamma_0 = \Gamma_1$; nos raisonnements sur la probabilité de passage de l'atome diffusant par son niveau excité vont s'appliquer sans aucune difficulté et nous devons pouvoir mettre en évidence les durées $\frac{1}{2\,|\,\nu_1 - \nu_0\,|}$ dont l'importance a été déduite des relations (73) et (73 *bis*).

Etude de la durée moyenne de l'interaction de diffusion (raie Rayleigh). — Nous avons indiqué dans la Ire partie que si l'on mesure la polarisation du rayonnement diffusé sur les fréquences (ν_1) en fonction du champ magnétique H appliqué aux atomes diffusant, on observe une lente décroissance de P. Par exemple le tube étant à 0°, C_1 à 56° et C_2 à 42°, on trouve :

H (gauss)	5	40	50	60	71	82	90
$\frac{P(H)}{P_1}$	1	0,96	0,94	0,90	0,865	0 80	0,75

Avant de conclure de ces mesures à la certitude d'une durée d'interaction non nulle pour la diffusion, et de chercher à vérifier quantitativement la relation (83), *il est nécessaire d'établir qu'aucune autre cause n'intervient pour diminuer la polarisation lorsque H augmente.*

Il faut d'abord éliminer complètement, dans le rayonnement dont on mesure la polarisation, la raie de fréquence propre (ν_0) dont nous avons précédemment établi la présence ; en effet si ce rayonnement subsistait en proportion appréciable, il pourrait subir une absorption *légèrement variable* avec H dans la couche renversante du tube-laboratoire T et dans la cuve absorbante C_2 (par suite du léger déplacement, par effet Zeeman, des centres hyperfins ν_0 sur lesquels est centrée la raie de fréquence propre). Nous opérerons donc toujours avec interposition de la cuve C_2 sur le faisceau diffusé, et à une température d'au moins 40° (l'étude précédente ayant établi qu'alors toute la raie ν_0 est absorbée). Bien que l'étude qui précède rende très improbable cette hypothèse, on peut aussi se demander si le champ H ne produirait pas, lorsqu'il augmente, une légère modification de la proportion d'émission incohérente dans la bande ν_1 : une augmentation de cette proportion pourrait alors expliquer la décroissance de P observée. Nous avons levé cette objection par deux séries d'expériences.

1° Supposons que les variations de P(H) observées soient dues en effet, uniquement, à une modification lorsque H varie du rapport $\frac{2I_D}{I_p}$ de l'intensité de l'émission dépolarisée ($2I_D$) à celle de l'émission polarisée (I_p). Il n'y a pas alors de *rotation* du plan de polarisation du rayonnement émis lorsque H croît, mais seulement apparition d'une émission $2I_D$ supplémentaire. L'*angle de polarisation maximum* reste alors $\theta = 0$ quel que soit H : si on fait tourner d'un angle θ les lignes neutres du biréfringent analyseur, la polarisation mesurée devient (H restant constant) :

$$P' = P_\theta(H) = \frac{I_p(\cos^2\theta - \sin^2\theta)}{I_p + 2I_D} = P_0(H)\cos 2\theta.$$

En particulier $P_\theta(H) = P_{-\theta}(H)$: il n'y a pas de sens privilégié de rotation.

Supposons au contraire que la raison de la décroissance de P(H) soit bien celle que nous avons donnée à la IIe Partie (durée d'interaction de l'ordre de $\frac{1}{2 \mid \nu' - \nu_0 \mid}$) : alors, pour une rotation de θ, H étant fixe, on a la relation établie précédemment (84) :

(84) $$P_\theta(H) = P_0(H) \frac{\cos 2(\pi x - \theta)}{\cos 2\pi x}$$

avec :

$$x = \frac{e}{4\pi m} g \frac{H}{\mid \nu' - \nu_0 \mid} = \frac{\Delta\nu_H}{\mid \nu' - \nu_0 \mid} .$$

Il existe alors un angle de polarisation maximum :

(85) $$\theta_M = \pi x$$

et :

$$P_\theta(H) \neq P_{-\theta}(H) = P_\theta(-H)$$

le sens de la rotation ou, pour une rotation donnée, le sens du champ H, ne sont plus indifférents. Il suffit donc, H étant maintenu constant en valeur absolue (ce qui élimine toute variation éventuelle de la composition du rayonnement diffusé) de mesurer la polarisation pour divers angles : on pourra ainsi départager les deux hypothèses envisagées.

Pour rendre plus précise la détermination des variations de P, nous avons en particulier effectué la mesure pour deux couples de valeurs opposées de θ en inversant, non pas l'angle de rotation du biréfringent, mais le sens du champ magnétique ; on a en effet dans tous les cas :

$$P_{-\theta}(H) = P_\theta(-H).$$

Le montage optique reste ainsi absolument identique d'une mesure à l'autre pour ce couple de valeurs opposées, et les variations de P observées sont incontestables. La mesure a été faite avec le tube-laboratoire T à 0° (éclairé à 9 mm. de sa fenêtre de sortie pour annuler tout effet Faraday) C_1 à 63°, C_2 à 63°. Dans un champ H = 5 gauss et pour θ = 0 on trouve $P_0(5) = 0{,}64$.

Le champ étant ensuite porté et *maintenu* à la valeur H = 81 gauss, P a été mesuré pour diverses valeurs de θ. Le tableau ci-dessous donne les résultats.

θ	− 10°	− 8°	0°	+ 8°	+ 10°	+ 15°
P	0,52	0,53	0,57	0,585	0,59	0,59

La dissymétrie des valeurs autour de $\theta = 0$ est parfaitement nette

$$P(-10^\circ) < P(+10^\circ)$$
$$P(-8^\circ) < P(+8^\circ)$$

et il y a un angle de polarisation maximum de valeur :

$$\theta_M = +12^\circ 5$$

le sens positif des θ étant celui du courant magnétisant. Donc nous pouvons affirmer :

l'application d'un champ magnétique aux atomes diffusants entraîne une rotation du plan de polarisation du rayonnement diffusé normalement au faisceau primaire et parallèlement au champ magnétique.

La mesure de θ_M, qui représente une valeur *moyenne* pour l'ensemble de la bande non strictement monochromatique (ν_1), nous permet d'obtenir une valeur moyenne de x et donc de l'écart effectif $|\nu' - \nu_0|$ mis en jeu par la diffusion dans les conditions indiquées :

$$x = \frac{\theta_M}{\pi} = \frac{12^\circ 5}{180} = 0,0695.$$

Pour $H = 81$ g. $\Delta\nu_H = 2,03 \cdot 10^6 \times 81 = 0,165 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$

$$\overline{|\nu' - \nu_0|} = 2,35 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}.$$

Or le calcul théorique des écarts effectifs $|\nu' - \nu_0|$ nous a conduit à une valeur « moyenne », pour la bande ν_1, et dans des conditions d'excitation proches de celles ici réalisées (tableau III ; on avait alors $t_1 = 66^\circ 5$, $t_2 = 42^\circ$; dans l'expérience actuelle $t_1 = 63^\circ$, $t_2 = 63^\circ$) à :

$$\overline{|\nu' - \nu_0|} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}.$$

L'accord est excellent : l'angle de rotation maximum a bien la valeur moyenne que permet de prévoir la théorie exposée à la IIe Partie.

Remarque. — La valeur calculée *a priori* $\overline{|\nu' - \nu_0|} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ donne pour θ_M $13^\circ\ 1/3$. La mesure de θ_M est d'ailleurs nécessairement imprécise, le maximum étant très « aplati » (courbe en $\cos 2(\theta_M - \theta)$) et l'erreur possible est de $\pm 1^\circ$. En outre la notion de « valeur moyenne » de $\overline{|\nu' - \nu_0|}$ reste assez vague. Nous procéderons, plus loin, à une vérification quantitative plus exacte de la théorie en considérant les courbes P(H) elles-mêmes.

2° Si les expériences précédentes établissent l'existence d'une rotation du plan de polarisation du rayonnement diffusé sous l'influence du champ, elles ne prouvent pas qu'il ne s'ajoute pas à cet effet de durée non nulle d'interaction un effet de modification dans la composition du rayonnement, également dû au champ. Pour éliminer définitivement cette hypothèse (qui, si elle est indifférente à la mesure

de θ_M, ne le serait pas à celle de $P_0(H)$) nous avons réalisé l'expérience suivante :

Le champ H est annulé dans toutes les directions *sauf celle du faisceau primaire* Ox. Au point de vue de la rotation du plan de polarisation du rayonnement diffusé dans la direction oy, l'établissement d'un champ suivant Ox équivaut à la réalisation d'un champ nul quelle que soit la valeur de H_x (le champ possède alors, en effet, la symétrie du rayonnement primaire constitué de lumière naturelle). Mais si la composition de la bande (ν_1) (rapport des émissions polarisée et dépolarisée) est modifiée par la valeur du champ, cette modification reste observable avec la nouvelle orientation de celui-ci, et elle ne peut plus être confondu avec l'effet de rotation du plan de polarisation.

Nous avons mesuré la polarisation $P(H_x)$ (θ étant ramené et maintenu à la valeur o) pour deux couples de conditions expérimentales :

a) T à 0° C_1 à 66° C_2 à 40°.

La polarisation reste exactement la même pour les deux valeurs

$H_x = 10$ g. et $H_x = 90$ g.

b) T à 0° C_1 à 56° C_2 à 40°.

La polarisation reste exactement la même pour les deux valeurs :

$H_x = 10$ g. $H_x = 90$ g.

P est mesuré à $\pm$ 0,005 près (la comparaison, effectuée sur le même cliché, avec donc la même courbe d'étalonnage de la plaque sensible, est ici très précise).

Donc : *la valeur du champ n'a aucune action sur la composition de la bande Rayleigh* (ν_1).

Il est donc établi que l'action d'un champ H *parallèle au faisceau diffusé* se réduit à une rotation du plan de polarisation. Il reste à montrer que cette rotation n'est pas due à l'effet Faraday. Nous avons montré (IIIe Partie, C) que le calcul ne fait prévoir qu'un effet Faraday à peine sensible dans les conditions de nos expériences ($H \lesssim 100$ g.) ; pour plus de certitude, nous avons voulu établir expérimentalement ce résultat.

Nous avons vu (formule 105) que la rotation χ_ν du plan de polarisation par effet Faraday est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle au produit Nl du nombre d'atomes par centimètre cube dans la vapeur traversée, par le chemin parcouru ; χ_ν est donc, à température donnée, proportionnel au produit $p \times l$, p étant la pression de la vapeur. Les conditions dans lesquelles P(H) est mesurée donnent

$p = 1{,}85 . 10^{-4}$ mm. ; $l = 4{,}5$ cm. soit, avec ces unités, un produit $pl = 8{,}3 \ 10^{-4}$.

Pour montrer que dans ces conditions l'effet Faraday reste faible dans nos expériences, nous avons mesuré la polarisation P(H) successivement pour des valeurs de p allant de $1{,}85 . 10^{-4}$ mm. (0°) à 12×10^{-4} mm. (20°) la *longueur l étant de 9 mm.* (tube T utilisé près de sa fenêtre d'observation) ; le produit pl variait donc de $1{,}65 . 10^{-4}$ à $10{,}8 . 10^{-4}$, encadrant la valeur $8{,}3 . 10^{-4}$ qui correspond aux expériences avec éclairage central du tube T à 0°. Si l'effet Faraday est encore sensible pour cette dernière valeur du produit pl, nous devons constater une variation de la polarisation dans un champ H de l'ordre de ceux qui sont utilisés, lorsque l'on passe de $pl = 1{,}65$ à $pl = 10{,}8$ ($\times 10^{-4}$).

Nous avons fait l'expérience C_1 étant à 64°, C_2 à 63°, et pour la valeur H = 81 gauss.

Les résultats sont les suivants :

Pression p de la vapeur diffusante	$1{,}85 . 10^{-4}$ mm	10×10^{-4}	12×10^{-4}
P(H) pour H = 81 g	0,56	0,57	0,56

Il n'y a aucune diminution sensible de P(H) lorsque le produit pl varie dans le rapport de 1 à 6,5.

Nous avons d'autre part repris la comparaison entre la valeur de P (81 g.) pour deux valeurs opposées de θ, θ = ± 10° (θ est l'angle dont on tourne le biréfringent) la vapeur de mercure étant à 14°5 au lieu de 0°, soit pour une pression quatre fois plus grande. Nous avons trouvé :

θ	— 10°	+ 10°	Température de T
P(81)	0,53	0,60	14°5
P(81)	0,52	0,59	0°

Les valeurs concordent, aux erreurs de mesure près, avec celles que nous avions obtenues à 0° (rappelées sur la 3e ligne du tableau précédent). Le rapport $\frac{P_{+10°}}{P_{-10°}} = 1{,}13$ reste le même, ce qui prouve que l'angle de polarisation maximum n'a pas augmenté lorsqu'on est

passé de 0° à 14°5. De l'ensemble de ces expériences *il résulte donc que l'effet Faraday est inobservable dans les conditions suivantes :*

Vapeur diffusante à 0° ($p = 1,85 \cdot 10^{-4}$ mm.).

Parcours du faisceau diffusé dans cette vapeur : 4,5 cm.

Champ magnétique au plus égal à 100 gauss.

Bandes spectrales du rayonnement primaire transmis par la cuve C_1 à une température de 60° au moins, C_2 arrêtant complètement les fréquences (ν_0).

Nous pouvons affirmer que la rotation du plan de polarisation du rayonnement diffusé, sous l'influence du champ appliqué, est un effet de la durée non nulle de l'interaction de diffusion, cette durée étant de l'ordre de $\frac{1}{2\,|\nu' - \nu_0|}$. Il nous reste à vérifier quantitativement la relation :

$$(83) \qquad \begin{cases} P = \dfrac{P_1}{1 - 4x^2} \, \dfrac{\sin 4\pi x}{4\pi x} \\ x = \dfrac{e}{4\pi m} \, g\mathrm{H} \, \dfrac{1}{|\nu' - \nu_0|} . \end{cases}$$

Nous le ferons dans les conditions expérimentales pour lesquelles nous avons calculé *a priori*, en tenant compte de la répartition de l'intensité dans le spectre primaire et de l'effet Doppler, les valeurs de $\frac{P(H)}{P_1}$ pour diverses valeurs de H. Rappelons le résultat alors obtenu (tableau V, IIIe Partie, C).

H gauss	0	60	80	100
$\frac{P(H)}{P_1}$ sans effet Faraday	1	$0,93_4$	$0,88_5$	$0,82_3$
$\frac{P(H)}{P_1}$ avec effet Faraday calculé *a priori*	1	0,93	0,87	0,79

L'expérience nous a donné (T 0°, C_1 6[illegible], C_2 42°).

H (gauss)	0	60	80	100
P(H)	0,58	0,54	0,51	0,465
$\frac{P(H)}{P_1}$	1	0,935	0,88	0,80

L'accord est meilleur qu'on n'aurait pu l'espérer *a priori*, les résultats calculés du tableau V ayant été établis à partir de prévisions entièrement théoriques : l'*allure de la courbe de dépolarisation en fonction de H correspond exactement à celle que l'on déduit de l'existence d'une durée moyenne d'interaction de diffusion égale à* $\frac{1}{2|\nu_0 - \nu'|}$. Ici cette durée moyenne est :

$$\Delta t = \frac{1}{2 \times 2,2.10^9} = 2,3.10^{-10} \text{ sec.}$$

Pour achever cette confrontation de la théorie et de l'expérience, il faut montrer que, lorsque les écarts croissent, la durée d'interaction diminue : il devient de plus en plus difficile de dépolariser le rayonnement par le champ magnétique. Nous avons déterminé expérimen-

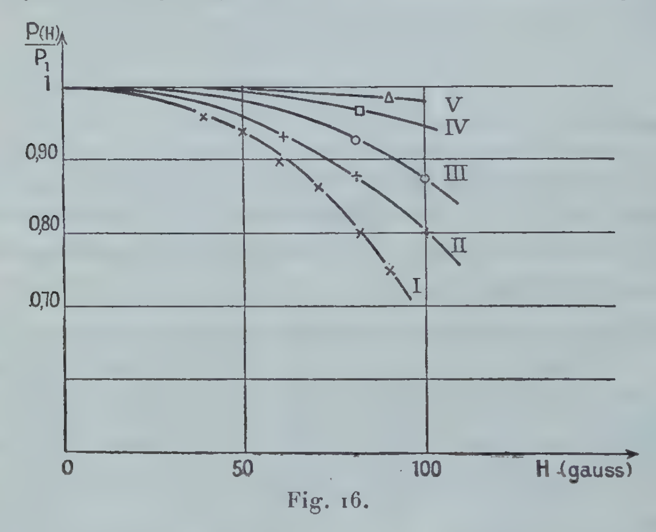


Fig. 16.

talement les courbes $P(H)/P_1$ pour une série de valeurs de la pression dans C_1 et C_2, le tube étant toujours à 0°. La figure 16 donne le réseau des courbes obtenues, dont nous indiquons les conditions expérimentales.

Courbe	Température de C_1	Température de C_2	Δt
I	56°	42°	$2,8 \times 10^{-10}$ sec
II	66°5	42°	2,3 —
III	66°5	90°	1,9 —
IV	75°	90°	1,25 —
V	88°	95°	0,80 —

Nous avons indiqué, dans la dernière colonne, un ordre de grandeur de la durée moyenne Δt de l'interaction de diffusion dans les conditions qui correspondent à chacune des courbes. L'intensité primaire et l'intensité du rayonnement diffusé sont d'ailleurs très faibles dans le cas de la courbe (V) ; les poses doivent atteindre au minimum une trentaine d'heures.

Il aurait été intéressant de compléter ce réseau de courbes par des cas d'excitation plus proches encore de la résonance, de manière à voir Δt se rapprocher davantage de la durée de vie moyenne $\tau = 1{,}08 . 10^{-7}$ sec. du niveau de résonance. Mais l'élargissement dû à l'effet Doppler rend impossible l'observation dans de telles conditions car, nous l'avons vu, il entraîne l'apparition d'une interaction de résonance qui, très rapidement, masque complètement celle de diffusion. On pourrait espérer reculer cette limite par l'utilisation de « jets atomiques » éclairés et observés normalement à leur axe : l'effet Doppler serait alors considérablement réduit et les écarts $| \nu_0 - \nu' |$ pourraient être réduits davantage. Nous avons fait quelques tentatives dans ce sens, mais sans résultat ; en effet deux conditions incompatibles se sont présentées ; d'une part il est nécessaire, pour que le jet atomique ne devienne pas « turbulent » et que les atomes y conservent une direction unique de vitesse, que la densité de ce jet soit extrêmement faible (le libre parcours moyen doit être grand devant les dimensions des ouvertures définissant le faisceau atomique) ; mais d'autre part la *diffusion* de la lumière n'est observable que si la densité de la vapeur éclairée n'est pas trop faible ; et en fait, nous avons dû renoncer à observer les phénomènes cherchés parce que la densité de vapeur nécessaire à l'apparition de la diffusion pour des poses photographiques de plusieurs heures, était beaucoup trop forte pour que soit évitée la turbulence rétablissant toutes les directions possibles de vitesses.

IV. — Conclusion.

A. — Nous avons étudié la diffusion Rayleigh dans un domaine spectral entourant les fréquences hyperfines de résonance sur une largeur de l'ordre de $5 . 10^9$ sec^{-1}, soit 10^{-2} Å environ. Nous avons ainsi pu faire apparaître trois caractères nouveaux de l'interaction de diffusion, concernant respectivement la composition spectrale du rayonnement diffusé, la durée de l'interaction, et la nature (cohérente ou incohérente) de l'émission.

1° *Composition spectrale. — Le spectre de diffusion ne comporte pas seulement la raie Rayleigh, mais aussi la raie de résonance hyperfine des atomes diffusants* ; ce résultat peut être prévu théoriquement à condition de ne pas négliger, dans les solutions, le terme

de rayonnement propre de l'atome soumis à l'action du rayonnement primaire. Expérimentalement, nous avons effectivement mis en évidence la présence, dans le spectre de diffusion, des fréquences hyperfines de résonance des atomes de la vapeur de mercure, celle-ci étant éclairée par un rayonnement primaire qui ne contenait pas ces fréquences et ne pouvait produire l'interaction de résonance pure, même à la faveur de l'effet Doppler d'agitation thermique. Dans les conditions de nos expériences, nous avons trouvé que l'intensité du rayonnement diffusé se répartissait également entre les fréquences de résonance et les fréquences Rayleigh, résultat en accord avec ce que permettait de prévoir la considération des *amortissements* des atomes diffusants d'une part, et des atomes de la source primaire d'autre part.

2° *Durée de l'interaction.* — Nous avons établi que la *durée* de l'interaction de diffusion *n'est pas nulle* : entre l'absorption du photon primaire et l'émission du photon secondaire, l'atome diffusant passe par un état excité dans lequel il reste un temps mesurable ; nous avons mesuré cette durée de passage en appliquant aux atomes en interaction un champ magnétique parallèle à la direction d'observation : la précession de Larmor, qui entraîne alors l'atmosphère électronique de l'atome, provoque une rotation du plan de polarisation d'autant plus grande que le temps qui s'écoule entre l'absorption et l'émission du photon est lui-même plus long et que le champ magnétique est plus intense. Les résultats obtenus sont les suivants :

a) La durée de l'interaction de diffusion conduisant à l'émission de la raie Rayleigh est *courte* ; elle a la valeur moyenne $\Delta t = \frac{1}{2\,|\nu_1 - \nu_0|}$ et la valeur maxima $2\Delta t$, ν_1 et ν_0 étant respectivement la fréquence du rayonnement primaire et la fréquence de résonance de l'atome diffusant, mesurées toutes les deux par rapport à un système de référence lié au mouvement de l'atome (précision rendue nécessaire par l'effet Doppler d'agitation thermique).

Dans les conditions de nos expériences, les durées mesurées furent de l'ordre de 2.10^{-10} sec. ; les résultats expérimentaux ont été trouvés en complet accord avec l'interprétation théorique que nous en avons proposée ; celle-ci est fondée sur la signification physique du facteur de battements en $\sin^2\pi(\nu_0 - \nu_1)t$ qui apparaît dans l'expression de la probabilité de passage par son niveau excité de l'atome en interaction.

Il faut tenir compte, lorsque l'on parle de durées de cet ordre (2.10^{-10} sec. par exemple) que l'on se place dans un domaine où entrent en jeu les relations d'incertitude de Heisenberg, sous leur quatrième forme en particulier. Un état de l'atome auquel on attribue la durée maxima $2\Delta t$ ne peut pas être défini, du point de vue énergétique, avec une incertitude inférieure à ΔE telle que :

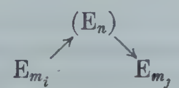
$$2\Delta t . \Delta E \sim h.$$

Mais précisément ici l'interaction de diffusion laisse sur l'énergie de l'atome une incertitude de l'ordre de $h \mid \nu_0 - \nu_1 \mid$ entraînant pour $2\Delta t$ une valeur de l'ordre de $\frac{1}{\mid \nu_0 - \nu_1 \mid}$ d'après la relation qui vient d'être écrite : or telle est bien la durée mesurée expérimentalement.

b) Lorsque l'interaction de diffusion conduit à l'émission de la raie de résonance ν_0, les mesures expérimentales nous ont révélé que la durée de passage de l'atome par son niveau excité est *longue* : elle s'identifie avec la durée de vie moyenne $\tau = \frac{1}{4\pi\Gamma_0} = 1,1 \cdot 10^{-7}$ sec. du niveau de résonance lui-même. C'est là un caractère qui distingue profondément l'émission par diffusion, de la raie de résonance, de celle de la raie Rayleigh ; la théorie quantique, appliquée à ce problème suivant la méthode de la variation des constantes de Dirac, ne permet pas de prévoir cette différence dans les caractères des deux émissions ν_1 et ν_0 : on se serait attendu, d'après les résultats auxquels elle conduit (II[e] Partie, B), à voir apparaître les durées courtes d'interaction aussi bien dans l'émission de ν_0 que de ν_1. Nous allons revenir plus loin sur ces difficultés et nous indiquerons comment elles nous paraissent pouvoir être levées.

3° *Cohérence ou incohérence des émissions.* — Nous avons rappelé (II[e] Partie, B, *d*) que lorsque le niveau fondamental de l'atome, E_m, n'est pas simple et se subdivise par cessation de dégénérescence en une série de sous-niveaux E_{m_i}, il faut prévoir l'apparition d'un rayonnement *incohérent*, qui se distinguera en particulier par sa dépolarisation totale, même en champ magnétique nul et dans l'observation à angle droit du faisceau primaire.

Soit E_n l'un des niveaux excités de l'atome ; l'interaction globale :



est cohérente si $i = j$, incohérente si $i \neq j$.

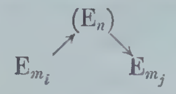
La présence dans l[illegible]ercure d'isotopes (impairs) à spin nucléaire non nul entraîne cett[illegible]ultiplicité des niveaux fondamentaux des atomes correspondants. En résonance pure l'émission incohérente qui en résulte avait déjà été observée et expliquait la valeur inférieure à 1 de la polarisation en champ nul.

Nous avons observé la présence de l'émission incohérente, dans les proportions que l'on pouvait prévoir, dans le *phénomène de diffusion lui-même*. L'émission de fréquence propre ν_0 et l'émission Rayleigh ν_1 se composent *chacune* d'une fraction *cohérente* (dans la proportion de 75 o/o au plus) et d'une fraction *incohérente*. En étudiant l'influence de l'augmentation de la pression dans la vapeur diffusante, nous avons pu montrer que ces émissions incohérentes

sont bien, comme les émissions cohérentes, d'origine *atomique* (c'est-à-dire qu'elles n'impliquent pas un processus de choc ou d'interaction mutuelle des atomes) et que la fraction incohérente du rayonnement Rayleigh ν_1 est émise après une durée de passage par le niveau excité *courte* (par opposition aux durées *longues* de la vie moyenne du niveau de résonance).

La présence dans le rayonnement de diffusion d'une fraction importante (25 o/o au moins) d'émission incohérente soulève un problème. *Loin de la résonance* en effet (dans les conditions classiques d'observation de la diffusion) on ne trouve pas trace d'une émission incohérente : la fraction dépolarisée du rayonnement diffusé à angle droit du faisceau primaire, est toujours de quelques pour cent au plus dans les gaz, et est intégralement attribuable à l'anisotropie des molécules diffusantes lorsque celles-ci ne sont pas monoatomiques ; pour les gaz monoatomiques la fraction dépolarisée n'excède pas 0,005 et nous avons nous-même vérifié, dans un travail antérieur (26) qu'il en va de même pour la vapeur de mercure lorsque le faisceau primaire ne contient aucune longueur d'onde inférieure à 4 000 Å (donc très loin de la raie de résonance 2 537 Å).

La question se pose donc de savoir pourquoi, et selon quel processus, l'émission incohérente observée dans la diffusion proche de la résonance disparaît lorsque l'on se transporte dans un domaine de fréquences Rayleigh *très éloigné* de celui de la raie de résonance. Le schéma quantique jusqu'ici admis pour la diffusion ne laisse pas apercevoir la solution de ce problème. Ce schéma :



implique le passage par le niveau stationnaire excité E_n quel que soit l'écart entre ν_0 et ν_1, et conduit donc à calculer des probabilités relatives de retour sur les divers niveaux E_{m_j} indépendantes de la distance entre ν_0 et ν_1 : il devrait *toujours* y avoir une émission incohérente.

Nous tenterons, par les considérations qui suivent d'éclairer ce problème.

B. — Remarque sur le schéma quantique de l'interaction de diffusion. — Nous avons vu (IIe Partie, B) que pour la théorie quantique l'interaction de diffusion de la lumière est un phénomène du second ordre c'est-à-dire impliquant, entre l'*état initial* (constitué par l'atome sur un niveau fondamental E_m et le photon primaire $h\nu_1$) et l'*état final* (constitué par l'atome sur un niveau fondamental $E_{m'}$ et le photon diffusé $h\nu$) le passage par un *état intermédiaire* dans lequel l'atome se trouve dans un état excité, le photon primaire ayant été absorbé et le photon secondaire n'étant pas encore émis.

Les principes généraux de la Mécanique ondulatoire conduisent à considérer que cet état excité intermédiaire de l'atome *est nécessairement l'un des états stationnaires* possibles E_n de l'atome (autre que l'état fondamental). Le processus de l'interaction est alors schématisé de la manière suivante (27) :

$$E_m + h\nu_1 \nearrow E_n \searrow E_{m'} + h\nu$$

la fonction propre :

$$\Psi_n = a_n e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t}$$

étant une solution stationnaire de l'équation d'onde de l'atome diffusant, admettant $H^{(0)}$ pour hamiltonien :

100) $$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H^{(0)} \Psi.$$

En toute rigueur, *durant la perturbation* constituée par le passage du train d'ondes attaché au photon primaire, les fonctions propres ne sont pas exactement les Ψ_n solutions de l'équation (100) précédente, mais les $\Psi'_{n'}(t)$ qui seraient, à chaque instant t, solutions stationnaires de :

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = [H^{(0)} + H^{(1)}(t)] \Psi'$$

si la perturbation $H^{(1)}(t)$ conservait la valeur qu'elle possède à cet instant (28). Mais comme on suppose la perturbation *faible*, chaque fonction propre $\Psi'_{n'}(t)$ diffère très peu de la fonction Ψ_n avec laquelle elle vient se confondre lorsque la perturbation s'annule. La méthode de la variation des constantes de Dirac, en développant la fonction d'onde Ψ' du système perturbé suivant les fonctions propres du système non perturbé :

$$\Psi'(t) = \sum_n C_n(t) \Psi_n$$

conduit à une description de ce système perturbé par les états stationnaires du système non perturbé ; mathématiquement, ce procédé est légitime puisqu'elles forment un système de base complet ; physiquement, la remarque précédente permettrait de le légitimer même *pendant* la perturbation, les Ψ_n représentant des états très proches de ceux que représentent les $\Psi'_{n'}(t)$.

Cependant la description du système *durant la perturbation* au moyen des seuls états stationnaires Ψ_n ou $\Psi'_{n'}$ ne nous paraît pas

serrer d'assez près les phénomènes. Il nous semble qu'on doit lui faire les objections suivantes :

a) *Elle ne tient pas suffisamment compte de la quatrième relation d'incertitude de Heisenberg.* — Si ν_1 désigne la fréquence du photon incident, ν_0 la fréquence de résonance la plus proche, nous avons établi que l'ordre de grandeur de la *durée* du passage de l'atome diffusant par son état intermédiaire est (lorsqu'il y a émission de la raie Rayleigh) :

$$\Delta t \sim \frac{1}{2 \mid \nu_1 - \nu_0 \mid} .$$

On ne peut donc définir l'énergie de cet état intermédiaire avec une incertitude inférieure à :

$$\Delta E \sim h \mid \nu_1 - \nu_0 \mid .$$

Or il faut aller jusqu'au bout de cette conséquence, et s'interdire de préciser cet état avec une incertitude seulement de l'ordre de $h\Gamma_0$, ce que l'on fait implicitement lorsqu'on l'identifie à un état stationnaire E_n.

Si d'ailleurs on s'en tient strictement aux faits, tout ce que l'on peut affirmer est qu'entre l'état initial et l'état final l'énergie de l'atome diffusant est, *ou bien* :

$$E_n = E_m + h\nu_0 \qquad \text{(à } h\Gamma_0 \text{ près)}$$

ou bien :

$$E_1 = E_m + h\nu_1 \qquad \text{(à } h\Gamma_1 \text{ près).}$$

b) Le schéma quantique que nous critiquons explique mal la distinction radicale que l'expérience nous a obligé à introduire entre l'interaction conduisant à l'émission de la raie Rayleigh $\nu_1 \pm \Gamma_1$ et celle qui conduit à l'émission de la raie de résonance $\nu_0 \pm \Gamma_0$. La première a une durée de l'ordre de $\frac{1}{2 \mid \nu_1 - \nu_0 \mid}$, la seconde de $\frac{1}{4\pi\Gamma_0}$; la première durée s'identifie avec la demi-valeur de la période de battements caractérisés par le facteur $\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu_1)t$; la seconde avec une durée de vie moyenne se manifestant dans le retour *spontané* de l'atome de l'état excité E_n à l'état fondamental E_m et caractérisée par la loi exponentielle $e^{-4\pi\Gamma_0 t}$. Si l'on voulait tenir compte de ces faits, il faudrait conclure que les deux émissions correspondantes *ne proviennent pas du même état intermédiaire* de l'atome diffusant ; l'émission Rayleigh ν_1 proviendrait d'un état *non stationnaire* d'énergie $E_m + h\nu_1$, et de durée très courte limitée par l'interférence de termes pendulaires de fréquences ν_0 et ν_1 ; l'émission de la raie de résonance ν_0 proviendrait d'un *véritable état stationnaire* d'énergie $E_n = E_m + h\nu_0$ et de durée limitée par la probabilité par seconde $4\pi\Gamma_0$

de retour au niveau fondamental ; cette dernière serait donc véritablement une émission de résonance.

c) Supposons enfin que la fréquence primaire ν_1 soit très inférieure à la plus basse fréquence de résonance ν_0. Il paraît physiquement difficile d'admettre que l'absorption d'un photon $h\nu_1$ d'énergie très inférieure à l'énergie de résonance $h\nu_0$ soit capable de porter effectivement l'atome sur son niveau de résonance, avant que se produise la réémission d'un photon $h\nu_1$ (raie Rayleigh). On peut tenter de tourner la difficulté en considérant comme « fictif » ce passage par le niveau E_n ; mais nos expériences ont précisément montré que le passage par l'état intermédiaire (nous ne disons pas : par le niveau E_n) n'est nullement fictif ; ce niveau est rendu « observable » par la rotation du plan de polarisation que provoque, durant le passage qu'y fait l'atome, l'application d'un champ magnétique convenable.

Pour toutes ces raisons, et guidé par l'interprétation directe des faits que nous venons de donner au § *b* précédent, *nous sommes amenés à limiter la validité du principe selon lequel l'atome ne peut exister que dans des états stationnaires* et à formuler l'hypothèse que, au cours d'une interaction telle que celle de la diffusion de la lumière, l'*atome peut*, *durant un temps très court*, *se trouver dans un état non stationnaire* dans lequel il est possible de lui attribuer une énergie E différente des énergies des états stationnaires. Désignant par E_n l'énergie de l'état excité le plus voisin de l'état non stationnaire envisagé, la durée Δt pendant laquelle l'atome peut rester sur ce niveau non stationnaire d'énergie E est :

$$\Delta t \backsim \frac{h}{|E_n - E|} .$$

Avant de préciser davantage la représentation qu'à partir de ces idées il est possible de se donner de l'interaction de diffusion, nous allons montrer par un exemple simple comment on peut introduire des états non stationnaires de très courte durée. Considérons un atome du type hydrogénoïde : un noyau de charge Ze autour duquel gravite un seul électron de charge $-e$. Limitons-nous aux orbites circulaires et négligeons l'entraînement du noyau par le mouvement de l'électron, ainsi que la variation relativiste de la masse de ce dernier avec sa vitesse. Désignons par r le rayon de l'orbite, v la vitesse de l'électron. On a :

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} .$$

L'énergie de l'atome est :

$$E = -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} mv^2.$$

L'onde associée à l'électron a pour longueur :

$$\lambda = \frac{h}{mv} .$$

Il est bien connu que l'on obtient les valeurs propres de l'énergie de l'atome en écrivant que l'onde associée à l'électron est *stationnaire* le long de l'orbite de celui-ci :

$$2\pi r_n = n\lambda \qquad n \text{ entier positif.}$$

On en tire en effet :

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

et :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} .$$

Les E_n sont les énergies des niveaux quantifiés de Bohr. Ce raisonnement « d'optique géométrique » n'est pas en toute rigueur valable, et on sait qu'en réalité il n'y a pas d'orbite bien définie de l'électron. Il conduit néanmoins aux valeurs exactes de l'énergie, et deviendrait tout à fait correct pour des valeurs élevées du nombre quantique n. Nous pouvons par conséquent, en raison de sa grande simplicité, nous limiter à cette approximation « d'optique géométrique ».

Envisageons maintenant un état *non stationnaire* d'énergie E différente des énergies de Bohr E_n et cherchons pendant quelle durée Δt un tel état serait possible.

Soit E_n l'état stationnaire excité le plus voisin de l'état E. L'onde associée à l'électron dans l'état E ne peut pas être stationnaire le long de l'orbite : après chaque révolution, la phase (définie à 2π près) en un point donné se trouve avancée ou retardée. L'onde associée *se détruit donc par interférence* après une durée moyenne Δt qui correspond au nombre p de révolutions nécessaires pour avancer ou retarder de π la phase, soit :

$$\frac{2\pi r p}{\lambda} = pn \pm 1/2 \qquad \left(\lambda = \frac{h}{mv}\right)$$

et :

$$\Delta t = \frac{2\pi r p}{v} .$$

Mais :

$$\frac{2\pi r_n p}{\lambda_n} = pn$$

d'où :

$$\Delta t = \frac{1}{2 \frac{v}{r} \left| \frac{r}{\lambda} - \frac{r_n}{\lambda_n} \right|} .$$

Introduisant les valeurs de l'énergie, E et E_n, par :

$$r = \frac{Ze^2}{-2E}$$

$$v^2 = \frac{-2E}{m}$$

il vient :

$$\Delta t = \frac{h}{4\,\frac{E}{E_n}\left|(EE_n)^{1/2} - E_n\right|}$$

ou :

(102) $$\Delta t = \frac{h}{2\,|E - E_n|} \times \frac{E + E_n}{2E} \backsim \frac{h}{2\,|E - E_n|}\,.$$

On est ainsi amené à compléter le spectre discontinu des états stationnaires E_n *par un spectre continu d'états non stationnaires* E *de durées moyennes respectives* Δt données par (102).

En l'absence de toute perturbation l'atome ne peut se trouver que dans l'un des états stationnaires E_n. Mais supposons-le plongé dans le rayonnement primaire de fréquence ν_1 : l'état non stationnaire d'énergie $E = E_m + h\nu_1$ se trouve « en résonance » avec le rayonnement et l'absorption du photon $h\nu_1$ porte l'atome dans cet état non stationnaire ; celui-ci peut en somme être considéré comme une *fluctuation* d'énergie et de configuration électronique à partir de l'énergie et de la configuration stationnaires du niveau de résonance voisin $E_n = h\nu_0 + E_m$, et les calculs précédents reviennent à montrer comment joue la 4ᵉ Relation d'incertitude : elle limite à $\Delta t \backsim \frac{1}{2\,|\nu_0 - \nu_1|}$ la durée possible d'une telle fluctuation. Au bout de cette durée Δt l'atome ne peut que revenir à un niveau fondamental E_m ou passer au niveau stationnaire de résonance E_n dont l'état non stationnaire peut être regardé comme une fluctuation. Le schéma du processus d'interaction de diffusion serait donc :

$$\begin{array}{ccccc} & (E) & \xrightarrow[\text{ou}]{(2)} & E_n & \\ \nearrow & & \overset{(1)}{\searrow} & & \searrow \\ E_m + h\nu_1 & & E_m + h\nu_1 & & E_m + h\nu_0 \end{array}$$

Or un tel schéma, dont nous venons de montrer qu'il est compatible avec les exigences de la Mécanique ondulatoire, *représente parfaitement nos résultats expérimentaux.* Le processus (1) aboutit à l'émission de la raie Rayleigh ν_1 et la polarisation de celle-ci, en présence d'un champ magnétique convenable, doit faire apparaître la *durée courte* Δt pendant laquelle l'atome est resté excité. Le processus (2) conduit l'atome sur son niveau de résonance ; de là il revient spontanément, avec probabilité $4\pi\Gamma_0$ par seconde, au niveau

fondamental en émettant la raie de résonance ν_0 ; la polarisation de celle-ci doit déceler le temps passé par l'atome dans son état excité, soit en moyenne $\tau + \Delta t$ (avec $\tau = 1/4\pi\Gamma_0$). Mais $\Delta t \ll \tau$, et la mesure à quelques pour cent près de cette durée moyenne ne permet pas de la distinguer de τ. *Nous rendons ainsi parfaitement compte de la différence observée entre les durées de passage de l'atome par l'état excité, selon qu'on la mesure par l'observation de la raie Rayleigh ou par celle de la raie de résonance.*

Bien entendu les calculs effectués à partir du schéma jusqu'ici admis :

$$\begin{array}{ccc} & E_n & \\ \nearrow & & \searrow \\ E_m + h\nu_1 & & E_m + h\nu \end{array}$$

conduisent à des résultats toujours valables *après cessation* de la perturbation, c'est-à-dire pour $t \gg 1/4\pi\Gamma_1$. Or ces résultats se résument essentiellement dans les probabilités d'apparition du photon $h\nu_0$ et du photon $h\nu_1$ respectivement : rien n'est à changer par conséquent dans le calcul des intensités des raies diffusées. Le rapport :

$$(37) \qquad \frac{W_0}{W_1} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}$$

nous donne, avec le schéma que nous proposons, le rapport des probabilités respectives des transitions (2) et (1). Enfin l'expression de l'intensité totale diffusée, de la forme :

$$(91) \qquad W_D = \frac{C^{te}}{(\nu_0 - \nu_1)^2 + (\Gamma_0 + \Gamma_1)^2}$$

nous donne la probabilité que possède la fluctuation d'énergie $h \mid \nu_0 - \nu_1 \mid$ de se produire à partir du niveau $E_m + h\nu_0$, sous l'effet du rayonnement primaire. Remarquons la raison pour laquelle la raie Rayleigh ν_1 est émise avec la demi-largeur Γ_1 de la raie primaire, bien que l'atome ne reste dans l'état (E) qu'un temps $\Delta t \ll 1/4\pi\Gamma_1$; ceci provient de ce que l'époque de ce passage par l'état E ne peut pas être déterminée avec une incertitude inférieure à $1/4\pi\Gamma_1$: elle se produit à un instant quelconque de la durée de passage du train d'onde primaire, durée dont la valeur moyenne est $1/4\pi\Gamma_1$. La 4e Relation d'incertitude joue donc doublement ; à la durée Δt de l'état non stationnaire correspond la possibilité d'observer une énergie dont la valeur moyenne peut être soit $h\nu_0$, soit $h\nu_1$; mais aux incertitudes sur les instants d'émission caractérisées respectivement par les durées moyennes $1/4\pi\Gamma_1$ et $1/4\pi\Gamma_0$ correspondent la possibilité d'observer les raies émises avec une finesse limitée, respectivement, par $h\Gamma_1$ et par $h\Gamma_0$ (largeurs exprimées en énergie).

Nous ferons aussi remarquer que les deux processus quantiques (1)

et (2) correspondent à des types d'interaction bien différents. Le processus (1) :

$$\begin{array}{ccc} & (E) & \\ \nearrow & & \searrow^{(1)} \\ E_m + h\nu_1 & & E_m + h\nu_1 \end{array}$$

est l'analogue du choc parfaitement élastique, et mérite véritablement la dénomination de *diffusion*.

Le processus (2) :

$$\begin{array}{ccc} & (E) \xrightarrow{(2)} E_n & \\ \nearrow & & \searrow \\ E_m + h\nu_1 & & E_m + h\nu_0 \end{array}$$

est au contraire l'analogue d'un choc parfaitement mou : le photon incident est véritablement « absorbé » par l'atome, et l'émission ultérieure d'un photon d'énergie différente est un second phénomène indépendant du premier. Le processus (1) est un processus *unique* du second ordre, et il ne faut pas y traiter séparément l'absorption et la réémission. Le processus (2) est au contraire double ; il se compose d'un processus unique :

$$\begin{array}{cc} & (E) \rightarrow E_n \\ \nearrow & \\ E_m + h\nu_1 & \end{array}$$

suivi d'un autre processus, indépendant du premier :

$$\begin{array}{cc} E_n & \\ \searrow & \\ & E_m + h\nu_0 \end{array}$$

Le processus (2) ne mérite donc pas le nom de diffusion : *c'est une interaction de résonance induite par le rayonnement primaire*, bien que la fréquence de celui-ci ne soit pas la fréquence de résonance correspondant à l'état stationnaire E_n.

En ce sens, la théorie classique avait raison lorsqu'elle se limitait, dans la théorie de la diffusion, aux seules oscillations *forcées* : mais en négligeant les oscillations propres elle s'interdisait de pénétrer profondément dans le mécanisme du phénomène.

Pour terminer, nous examinerons comment se présente, avec le schéma d'interaction que nous avons adopté, le problème de l'émission incohérente de fréquence Rayleigh. Nous avons déjà noté qu'avec l'ancien schéma :

$$\begin{array}{ccc} & E_n & \\ \nearrow & & \searrow \\ E_{m_i} + h\nu_1 & & E_{m_j} + h\nu_1 \end{array}$$

on voyait mal pourquoi, près de la résonance, le niveau fondamental de retour (m_j) peut être *différent* du niveau de départ (m_i) — ce qui

entraîne une réémission *incohérente* — alors que loin de la résonance l'absence de toute réémission incohérente oblige à conclure que (m_j) est nécessairement identique à (m_i). Rappelons que la différence entre (m_i) et (m_j) réside dans une orientation différente du spin nucléaire par rapport au champ extérieur qui lève la dégénérescence du niveau fondamental. Ce changement implique que, entre l'absorption et la réémission, le couplage du spin nucléaire et du champ a été détruit et modifié, de telle manière que l'orientation du spin par rapport au champ dans l'état final soit *independant* de son orientation dans l'état initial. Or le passage par E_n implique un tel bouleversement des couplages, car dans l'état E_n le spin nucléaire s'oriente par rapport au vecteur quantique interne $\vec{J}$ qui apparaît. L'émission incohérente devrait donc *toujours* accompagner l'émission cohérente lorsque le spin nucléaire n'est pas nul, ce qui contredit l'expérience dans le domaine classique ($\nu_1 \ll \nu_0$). Avec le schéma que nous proposons :

$$
\begin{array}{ccc} & (E) & \\ \nearrow & & \searrow \\ E_{m_i} + h\nu_1 & & E_{m_j} + h\nu_1 \end{array}
$$

(que nous limitons au processus (1) seul en cause) la difficulté n'est plus la même.

Au voisinage de la résonance l'état (E) est voisin de l'état E_n et le passage de l'atome par (E) implique par conséquent la rupture du couplage entre spin nucléaire et champ extérieur et sa reconstitution, au retour au niveau fondamental, d'une manière *indépendante* de ce que ce couplage était au départ. On peut donc ici observer une émission incohérente.

Loin de la résonance au contraire l'état (E) reste proche de l'état fondamental E_m. La modification (de durée d'ailleurs extrêmement courte) produite dans l'atmosphère électronique par l'absorption du photon $h\nu_1$ n'implique pas nécessairement la rupture du couplage du spin nucléaire et du champ ; *ce couplage se retrouve donc identique dans l'état final : l'émission est nécessairement cohérente*, conformément à ce qu'indique l'expérience dans ce domaine.

Si ces vues sont exactes, il doit exister un domaine intermédiaire où l'on constate une décroissance du taux d'émission incohérente dans la raie Rayleigh lorsque ν_1 s'écarte de ν_0 : l'expérience doit pouvoir confirmer ou infirmer cette prévision et nous nous proposons de la tenter ; la seule difficulté sérieuse à vaincre est de concilier la nécessité de maintenir à des valeurs faibles [1] la pression de la vapeur diffusante (pour ne pas entraîner l'apparition d'interactions mutuelles

[1] De quelques millimètres au plus.

des atomes) et celle d'obtenir une intensité diffusée suffisante pour se prêter à des mesures de polarisation (à 100 Å de la raie de résonance la diffusion est, en gros, 10^8 fois plus faible qu'à la limite du domaine de nos expériences précédentes, soit 10^{-2} Å).

BIBLIOGRAPHIE

(Les ouvrages généraux sont signalés par un astérisque).

1*. J. Cabannes. — *La Diffusion moléculaire de la Lumière.* Paris (1929).
2. R. W. Wood et A. Ellett. — *Phys. Rev.*, **24** (1924), 243.
3. Eldridge. — *Phys. Rev.*, **24** (1924), 234.
4. G. Breit. — *J. O. S. A.*, **10** (1925), 439 et **11** (1925), 465.
5. V. van Keussler. — *Annalen der Phys.*, **82** (1927), 810.
6. P. Soleillet. — *La polarisation des radiations de résonance du cadmium et du zinc.* Paris (1939).
7. H. Bruck. — *Durée de la vie de la raie de résonance d'intercombinaison du zinc* (Publicat. des Lab. de Phys. de l'Ecole Nor. Sup. Paris (1943)).
8. R. Lennuier. — *Comptes rendus*, **218** (1944), 153 et 617.
9I. R. Lennuier. — *Comptes Rendus*, **218** (1944), 665.
9II. R. Lennuier. — *Annales de Physique*, **20** (1945), 91.
9III. R. Lennuier. — *Comptes rendus*, **222** (1946), 77.
10. R. Lennuier. — *Comptes rendus*, **223** (1946), 145.
11. H. Schüler et J. Keyston. — *Zeit. f. Phys.*, **72** (1931), 423.
12. G. Breit. — *Rev. of Mod. Phys.*, **5** (1933), 106.
13*. Louis de Broglie. — *Une nouvelle Théorie de la Lumière*, II. Paris (1942).
14. G. Breit. — *Loc. cit.* [12], 91.
15. P. Soleillet. — *Journ. de Phys.*, **7** (1936), 77.
16*. W. Heitler — *The Quantum Theory of Radiation.* Oxford (1936), 133 et 144.
17. G. Breit. — *Loc. cit.* [12], 117.
18. P. Soleillet. — *Loc. cit.* [6], 44.
19. G. Breit. — *Loc. cit.* [12], 108.
20*. A. Mitchell et M. Zemansky. — *Resonance Radiation and Excited Atoms.* Cambridge (1934), 100.
21. Voigt. — *Münch. Ber.* (1912), 603.
22. Reiche. — *Verh. d. D. Phys. Ges.*, **15**, (1913), 3.
23. S. A. Korff and G. Breit. — *Rev. of Mod. Phys.*, **4** (1932), 502.
24. R. Ladenburg and G. Wolfsohn. — *Zeit. f. Phys.*, **65** (1930), 207.
25. R. W. Ditchburn and J. C. Gilpour. — *Rev. of Mod. Phys.*, **13** (1941), 321.
26. R. Lennuier. — *C. R.*, **213** (1941), 120.
27. Louis de Broglie. — *Loc. cit.* [13], 101.
28* Louis de Broglie. — *Théorie de la Quantification dans la nouvelle Mécanique.* Paris (1932), 78 et 217.

PLANCHES

Les clichés reproduits sur la planche II montrent la trace du faisceau primaire Ox au sein de la vapeur de mercure diffusante, photographié grâce au rayonnement diffusé par celle-ci. L'image est dédoublée par le prisme de Wollaston W, interposé sur le trajet Oy du rayonnement *diffusé* reçu par l'appareil photographique.

L'image supérieure est due aux vibrations diffusées parallèles à l'axe Oz (vertical) ; l'image inférieure, aux vibrations diffusées parallèles à l'axe Ox (horizontal). Leur comparaison photométrique permet de calculer la *polarisation* du rayonnement diffusé dans la direction Oy. Leur comparaison avec les plages d'étalonnage (voir 3, c) permet de suivre les variations relatives de l'intensité totale diffusée.

PLANCHE I

Vue générale du montage.

1. Source du rayonnement primaire. — 2. Ensemble des fours de chauffage de la cuve C_1. — 3. Tube T contenant la vapeur de mercure diffusante. — 4. Cercle divisé portant le Wollaston W interposé sur le faisceau secondaire. — 5. Ouverture pour le passage du rayonnement envoyé dans le Monochromateur M. — 6. Bobine de Helmholtz B produisant le champ magnétique suivant Oy. — 7. Bobines destinées à compenser le champ magnétique terrestre.

Se reporter au schéma du montage, fig. 6, p. 275.

Sur les photographies ci-contre, l'axe Oy du montage est dirigé vers l'arrière.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 540, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. No 671. — 6-1947.

Masson et Cie, Éditeurs.

PLANCHE II

1. — *Passage de la résonance à la diffusion.*

H = 8 gauss. C_2 supprimée. T à 0°, éclairé à 9 mm. de la fenêtre d'observation.
a) C_1 à 20° ; P = 0,018. Résonance prépondérante.
b) C_1 à 50° ; P = 0,22. Résonance et diffusion superposées.
c) C_1 à 75° ; P = 0,46. Diffusion pure.

Remarque. — Les temps de pose varient d'un cliché à l'autre et sont choisis de manière à obtenir des densités optiques se prêtant à des mesures photométriques précises. Les variations de l'*intensité totale* n'apparaissent donc pas sur ces reproductions.

2. — *Emission de la raie de résonance ν_0 accompagnant celle de la raie Rayleigh ν_1.*

H = 8 gauss. T dans les mêmes conditions. C_1 maintenue à 74°.
a) C_2 à — 180° ; P = 0,42.
b) C_2 à 0° ; P = 0,50.
c) C_2 à 18° ; P = 0,62.
L'émission ν_0, dépolarisée, est progressivement supprimée du rayonnement reçu par la plaque photographique, lorsque C_2 passe de — 180° à + 18°.
Sur *a*) et *b*) on aperçoit un fond lumineux dû à la *résonance secondaire* excitée dans la vapeur par l'émission ν_0. Il disparaît complètement sur *c*) car la résonance secondaire est émise sur la même fréquence ν_0.

3. — *Influence du champ magnétique sur la polarisation du rayonnement de diffusion de fréquence Rayleigh.*

a) T à 0° ; C_1 à 60° ; C_2 à 60° ; H = 100 g. P = 0,525.
b) Mêmes conditions sauf H = 10 g. P = 0.61.
c) Plages d'étalonnage de la plaque sensible.
d) T à 0° ; C_1 à 66° 1/2 ; C_2 à 42° ; H = 9 g. P = 0,58.
e) Mêmes conditions sauf H = 100 g. P = 0,465.
Vérification de la loi :

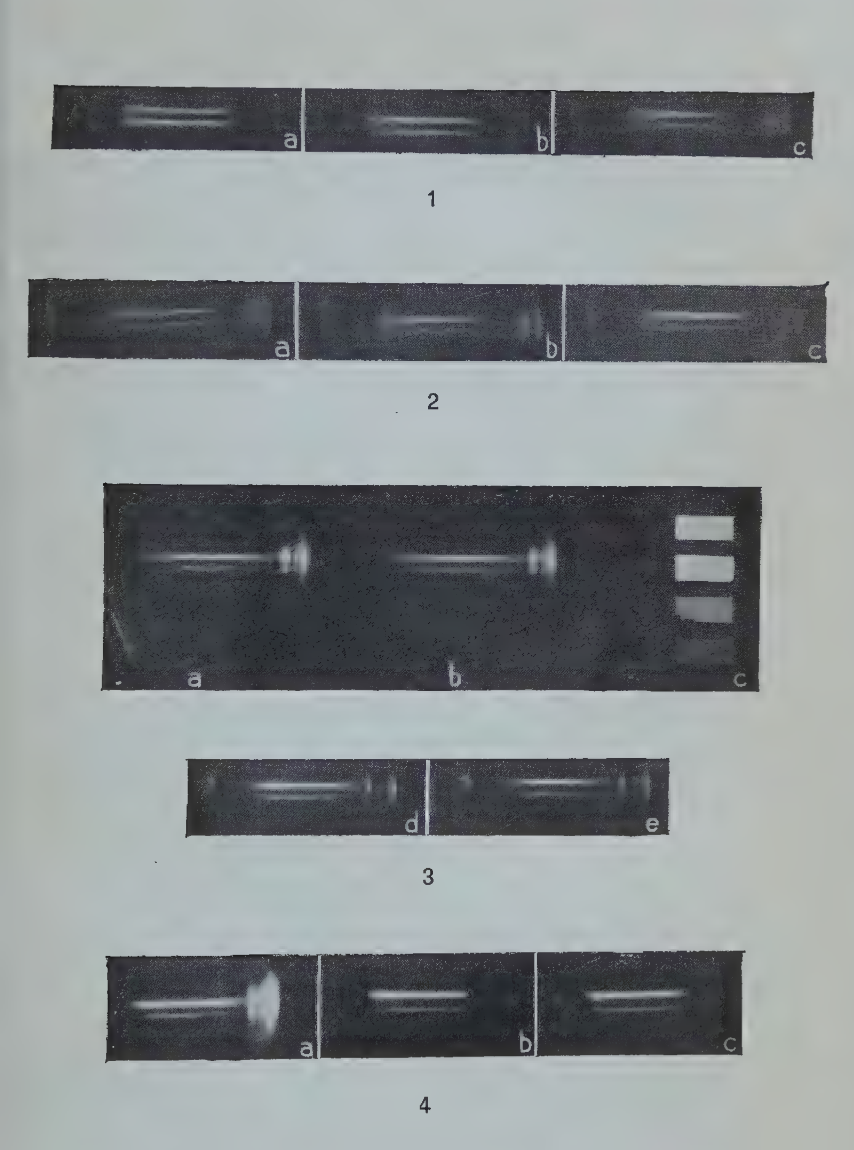
$$\frac{P(H)}{P_1} = \frac{1}{1 - 4x^2} \frac{\sin 4\pi x}{4\pi x} \qquad \left(x = \frac{\Delta_H^{\nu}}{|\nu_0 - \nu'|} \right).$$

Durée moyenne de l'interaction de diffusion dans les conditions indiquées
$\Delta t = 2,3 . 10^{-10}$ sec.

4. — *Etude de l'émission Rayleigh incohérente.*

C_1 à 110° ; C_2 à 110° ; H = 8 g.
a) Vapeur diffusante à 20° ; P = 0,75.
b) Vapeur diffusante à 52° 1/2 ; P = 0,755.
c) Vapeur diffusante à 73° ; P = 0,75.
On voit :
1° Qu'une forte proportion (25 o/o) d'émission *incohérente* subsiste même pour des valeurs élevées des températures des cuves C_1 et C_2, c'est-à-dire pour des fréquences primaires relativement éloignées des fréquences de résonance (écarts, dans l'échelle des longueurs d'onde, de l'ordre de 0,05 Å).
2° Que cette proportion d'émission incohérente ne varie pas lorsque la pression de lavapeur diffusante passe de 1,2 à 60 10^{-3} mm. Les atomes diffusants ne subissent donc pas de *chocs* pendant la durée de l'interaction ; celle-ci est donc « courte » pour la fraction incohérente, comme elle l'est pour la fraction cohérente.

Remarque. — La pose, en *a*), a duré 60 heures, ce qui provoque l'apparition de lumière renvoyée par les parois du tube (à droite de l'image dédoublée) à l'extrémité du champ.


a
b
c
1
a
b
c
2
a
b
c
d
e
3
a
b
c
4

LES ÉLÉMENTS OPTIQUES DES LENTILLES ÉLECTROSTATIQUES ET LE MICROSCOPE A PROTONS

Par Paul CHANSON

SOMMAIRE. — Après une brève introduction historique, l'auteur expose tout d'abord les éléments essentiels de la dynamique des électrons dans un champ électrostatique. Il était utile en effet de bien montrer les divers aspects des notions fondamentales de fréquence, longueur d'onde et indice équivalent de l'onde associée à un corpuscule dans le cas général des particules de grande énergie où la relativité s'impose.

Un deuxième chapitre est consacré à l'étude des systèmes centrés de révolution autour d'un axe. Après un bref exposé des propriétés optiques générales de ces systèmes, l'auteur rappelle les formules classiques des lentilles minces constituées par trois diaphragmes portés à des potentiels différents. Il étudie ensuite le cas concret des lentilles épaisses utilisées pour la réalisation du microscope électronique électrostatique et donne un tableau d'ensemble des éléments optiques du premier ordre (foyers, plans principaux) de ces systèmes dans les cas classique et relativiste.

Le problème des aberrations fait l'objet d'un troisième chapitre. Après un rappel des formules générales et des conclusions admises par divers auteurs il est établi pour les lentilles étudiées au Chapitre II une abaque donnant les résultats généraux des aberrations de sphéricité.

Dans un dernier chapitre, le problème général du pouvoir séparateur du microscope électrostatique est analysé. La nature ondulatoire du faisceau électronique et l'impossibilité d'annuler l'aberration de sphéricité donne une limite théorique pour le pouvoir séparateur du microscope électronique. L'emploi des protons permet de reculer cette limite. L'auteur discute la théorie et la réalisation pratique d'un microscope protonique.

N. B. — Les résultats expérimentaux indiqués dans la présente Thèse sont le fruit d'un travail d'équipe réalisé au laboratoire de Physique expérimentale du Collège de France sous la haute direction de M. Maurice de Broglie.

CHAPITRE PREMIER

Généralités sur l'optique électronique.

I. — Introduction

L'optique électronique est née le jour où les physiciens expérimentateurs ont su produire des faisceaux d'électrons et incurver leur trajectoire par l'action des champs électrique et magnétique. C'est donc les noms de Crookes, Goldstein, Lenard et Aston qu'il faut citer au premier titre. Dès 1906, Lenard [1] avait indiqué que dans le vide les rayons cathodiques peuvent obéir à une optique géométrique comme les rayons lumineux dans les milieux transparents. L'analogie entre la dynamique du point matériel et l'optique géométrique était établie depuis fort longtemps (1827) par Hamilton et il peut sembler quelque peu étrange que les expérimentateurs du début du xxe siècle n'aient pas cherché à explorer sans délai ce vaste domaine de la physique électronique. Mais les esprits de ce temps étaient sans doute trop préoccupés par les immenses problèmes posés par les quantas et les rayons X pour analyser en détail la marche des faisceaux cathodiques et réaliser des dispositifs optiques qui les auraient probablement conduits à la découverte de la diffraction des électrons.

C'est du côté théorique que l'impulsion devait venir. Il faut attendre 1924 et la thèse fondamentale de M. Louis de Broglie sur l'onde associée au mouvement des corpuscules matériels pour que s'épanouisse vraiment cette jeune discipline actuellement en pleine évolution.

Busch [2], en 1927, parle le premier des lentilles électroniques et peu après un nombre considérable de travaux théoriques et expérimentaux sont consacrés, principalement en Allemagne, à l'optique des électrons. Les premières images de la cathode sont obtenues par Knoll et Ruska avec des faisceaux de quelques centaines d'électrons-volt en 1932 et 10 ans après les industries allemandes et américaines construisaient des microscopes électroniques réalisant des grossissements utiles de l'ordre de 30 à 40 000. Les lentilles électroniques utilisées sur ces microscopes sont soit du type électrostatique, soit du type magnétique. Ces deux types ont été parallèlement étudiés dans des laboratoires différents. Les caractéristiques de construction et les difficultés à résoudre ne sont pas du même ordre. Actuellement, il est difficile de se prononcer nettement en faveur de l'un ou de l'autre. Nous avons alors cherché avec M. Claude Magnan quelle voie il fallait suivre pour atteindre les plus forts pouvoirs séparateurs. L'étude des aberrations de diffraction et de sphéricité nous a vite

montré quelle limite théorique était imposée pour un faisceau d'électrons. Nous avons pensé alors à utiliser un faisceau protonique. A énergie égale, l'onde associée a une longueur d'onde 40 fois plus petite. On peut alors diminuer considérablement l'ouverture numérique et atteindre un pouvoir séparateur de l'ordre de quelques angströms. Cet emploi des protons nous a conduit à étudier particulièrement les systèmes centrés électrostatiques qui ont des propriétés optiques indépendantes de la masse des particules employées. Il était alors indispensable de bien connaître les caractéristiques de ces systèmes et c'est dans ce but que nous avons entrepris cette étude théorique et expérimentale. Dans ce premier chapitre nous exposerons quelques considérations théoriques sur la dynamique des électrons soumis à un champ électrostatique. Sans doute ces notions préliminaires ont-elles été souvent exposées par de nombreux auteurs et nous nous contenterons de mettre en relief quelques points un peu délicats.

II. — La dynamique classique de l'électron dans un champ électrostatique permanent

Considérons un champ électrostatique permanent dérivant d'un potentiel scalaire $V(x, y, z)$.

Soit e la charge de l'électron, m_0 sa masse au repos et v sa vitesse. Si U est la valeur du potentiel au point de vitesse nulle, le théorème des forces vives nous donne :

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = e(V - U). \qquad (1)$$

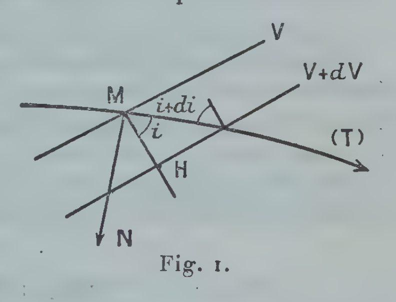


Fig. 1.

Soit R le rayon de courbure en M de la trajectoire (T) d'un électron dans le champ et F_n la composante normale à la trajectoire, de la force à laquelle est soumis l'électron. Nous allons faire le raisonnement élémentaire suivant, valable dans le cas particulier où (V) et (V + dV) sont deux surfaces équipotentielles voisines et sont des plans parallèles (fig. 1),

MN est la normale principale à la trajectoire T,

MH est la normale à V,

on a :

$$F_n = e\,\frac{dV}{dn} = e\,\frac{dV \sin i}{ds \cos i} \qquad (2)$$

par ailleurs :

$$F_n = \frac{m_0 v^2}{R} = -\frac{m_0 v^2 di}{ds} \qquad (3)$$

des équations (1), (2) et (3) on tire :

$$F_n = \frac{edV \sin i}{ds \cos i} = -\frac{m_0 v^2 di}{ds} = -2e\frac{(V-U)di}{ds}$$

ou encore :

$$\frac{dV}{2(V-U)} + \frac{d(\sin i)}{\sin i} = 0$$

qui s'intègre par :

$$\sqrt{V-U}\sin i = C^{te}. \qquad (4)$$

Si on pose $n = K\sqrt{V-U}$, on reconnaît aisément la loi de Descartes $n \sin i = C^{te}$ pour un milieu continu d'indice $n(xyz)$, tel que les surfaces $n = C^{te}$ correspondent à des plans parallèles. Bien entendu l'indice n n'est défini qu'à une constante près et doit être un nombre sans dimension. Dans tous les cas, les relations (1) et (4) permettent d'écrire :

$$n = K'v.$$

Si $U = 0$, hypothèse que nous ferons souvent et qui correspond au cas où l'origine des potentiels est choisie au point où la vitesse des électrons est nulle on a :

$$n = K\sqrt{V}.$$

Ce résultat établi dans un cas particulier est général.

On en déduit que la trajectoire d'un électron dans un champ électrostatique dérivant du potentiel $V(xyz)$ est la même que celle d'un rayon lumineux se propageant dans un milieu d'indice $n = K\sqrt{V(xyz)}$. On voit ainsi qu'il est facile de montrer de manière élémentaire l'analogie qui existe entre la dynamique des électrons et l'optique géométrique des milieux continus.

III. — La dynamique relativiste de l'électron dans un champ électrostatique permanent

Nous emploierons les notations suivantes :

m : masse relativiste de l'électron ;

$\beta = v/c$ rapport de la vitesse de l'électron à la vitesse de la lumière.

On a :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

on posera de plus $m_0c^2 = eV_0$, c'est l'énergie interne de l'électron correspondant à la masse au repos. La valeur de V_0 est très voisine

de 500 000 volts. On sait d'autre part, c'est un résultat connu de la dynamique relativiste, que l'expression de l'énergie cinétique est :

$$E_c = m_0 c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right]$$

qui se réduit à $\frac{1}{2} m_0 v^2$ pour les petites valeurs de β. Avec nos notations on a encore avec $U = 0$:

$$E_c = mc^2 - m_0 c^2 = eV$$

ou :

$$mc^2 = m_0 c^2 + eV = e(V + V_0). \qquad (6)$$

En relativité l'expression de F_n devient alors mv^2/R au lieu de $m_0 v^2/R$. D'autre part la valeur de mv^2 est obtenue de la manière suivante : on a successivement :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

$$m^2(c^2 - v^2) = m_0^2 c^2$$

d'où :

$$mv^2 = mc^2 - \frac{m_0^2 c^4}{mc^2}$$

et en tenant compte de (6) :

$$mv^2 = e \frac{V^2 + 2VV_0}{V + V_0} \qquad (7)$$

d'où :

$$F_n = \frac{edV \sin i}{ds \cos i} = -\frac{mv^2 di}{ds} = -\frac{e(V^2 + 2VV_0)di}{(V + V_0)ds}$$

qui peut s'écrire :

$$\frac{d(V^2 + 2VV_0)}{2(V^2 + 2VV_0)} + \frac{d(\sin i)}{\sin i} = 0.$$

En intégrant on obtient :

$$\sqrt{V^2 + 2VV_0} \sin i = C^{te}$$

ce qui nous donne comme expression de l'indice relativiste :

$$n_r = k\sqrt{V^2 + 2VV_0}.$$

Il est commode de prendre $k = \frac{1}{V_0}$, n_r devient ainsi un nombre sans dimension.

On a :

$$n_r = \sqrt{\frac{V^2 + 2VV_0}{V_0^2}}.$$

Si V est petit devant V_0, par exemple pour des électrons si V est petit devant 500 000 volts, on a :

$$n_r \# \sqrt{\frac{2VV_0}{V_0^2}} \# \sqrt{\frac{2V}{V_0}}. \tag{8}$$

C'est bien l'expression (5) déjà obtenue avec :

$$K = \sqrt{\frac{2}{V_0}}.$$

Remarquons encore que tenant compte de (7) et de (6) la relation (8) devient :

$$n_r = \frac{m}{m_0}\frac{v}{c} = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

la relation classique trouvée plus haut.

$n_c = K'v$ peut s'écrire $n_c = \frac{v}{c}$ en choisissant la constante arbitraire K' égale à $1/c$. On voit bien ainsi comment la correction de relativité joue sur l'indice.

Nous allons trouver directement cette expression de l'indice relativiste par la mécanique analytique.

Le principe de moindre action nous donne si p est l'impulsion du corpuscule :

$$\int^{B} pds \quad \text{stationnaire}$$

et le principe de Fermat s'écrit :

$$\int_{A}^{B} nds \quad \text{stationnaire.}$$

Dans le cas d'un corpuscule dans un champ électrostatique, on a :

$$p = mv$$

d'où :

$$n = Kmv.$$

Pour des raisons d'homogénéité il sera commode de prendre :

$$n = \frac{mv}{m_0c} = \frac{v}{c\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Si nous avons tenu à faire une démonstration moins simple mais plus élémentaire c'est surtout parce que, comme nous le verrons plus

loin, il est bon de considérer les divers aspects du problème pour ne pas être surpris par certains résultats paradoxaux qui apparaissent lors de l'application brutale des formules.

IV. — Sur la longueur d'onde, l'indice et la fréquence en mécanique ondulatoire

Nous avons établi sur une méthode purement dynamique que la trajectoire d'un corpuscule électrisé dans un champ électromagnétique permanent était analogue à celle d'un rayon lumineux, dans un milieu d'indice variable. Nous avons donné l'expression de l'indice équivalent.

Ces analogies entre la mécanique analytique et l'optique géométrique étaient formellement connues depuis les travaux d'Hamilton. Mais il appartenait à M. Louis de Broglie d'en pénétrer le véritable sens physique en créant la synthèse d'une mécanique ondulatoire. Nous devons en rappeler les éléments qui seront utiles dans la suite de cet exposé où nous devons dire quelques mots sur les notions d'indice, de fréquence, et de longueur d'onde.

1) L'onde associée a un corpuscule de masse au repos m_0 en mouvement rectiligne et uniforme. — Dès 1905, Einstein avait postulé que l'énergie d'une onde lumineuse plane et monochromatique de fréquence ν était $W = h\nu$ et l'impulsion :

$$p = \frac{h\nu}{c} . \qquad (1)$$

La masse du photon étant négligeable, cette énergie représente en même temps l'énergie totale et l'énergie cinétique. C'est cette énergie qui est totalement cédée dans l'effet photo-électrique.

Si nous considérons maintenant un point de masse m_0 au repos et de masse m à la vitesse v, en dehors de tout champ de force, son énergie totale, somme de l'énergie cinétique et de l'énergie interne m_0c^2 est :

$$W_t = mc^2.$$

Pour lier le mouvement de corpuscule à un phénomène ondulatoire on posera : par généralisation de (1) :

$$W_t = mc^2 = h\nu \quad (2) \qquad\qquad p = mv = \frac{h\nu}{w} \quad (3)$$

en appelant w la vitesse de l'onde associée.

D'autre part si λ est la longueur d'onde on a :

$$\lambda\nu = w \qquad (4)$$

d'où :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{5}$$

$$v . w = c^2. \tag{6}$$

Cette méthode consistant à généraliser les notions d'énergie et d'impulsion permet de retrouver rapidement les résultats classiques.

D'ailleurs quelle que soit la série logique des raisonnements permettant d'arriver à ces relations, il faut remarquer que seule la relation (5) a vraiment le sens d'une loi expérimentale, car ni la fréquence, ni la vitesse de l'onde associée n'ont pu être atteintes, directement. Nous reviendrons souvent sur cette remarque essentielle.

2) Notion d'indice. — Nous allons voir comment pour un corpuscule électrisé soumis à un champ électrostatique on peut définir un indice à partir de la vitesse de phase des ondes associées et correspondant aux résultats obtenus plus haut.

a) *L'indice de l'onde associée à un corpuscule chargé en mouvement dans un champ électrostatique* (cas non relativiste). — En optique de la lumière, l'indice d'une substance par rapport au vide est égal au rapport des vitesses de la lumière dans le vide c et dans la substance v' soit :

$$n = \frac{c}{v'} .$$

Pour les ondes matérielles de vitesse w accompagnant un corpuscule de vitesse v l'indice sera d'après (6) :

$$n = \frac{c}{w} = \frac{v}{c} .$$

Si nous appliquons purement et simplement ce résultat au mouvement d'un corpuscule de masse m_0 et de charge e dans un champ électrique dérivant d'un potentiel V et dans le cadre de la mécanique non relativiste, il vient :

$$m_0 v^2 = 2eV \qquad n_c = \frac{v}{c} = \sqrt{\frac{2eV}{m_0 c^2}} = \sqrt{\frac{2V}{V_0}}$$

avec :

$$m_0 c^2 = eV_0.$$

Le résultat est bien celui que nous avons trouvé précédemment par une méthode purement dynamique.

b) *L'indice de l'onde associée à un corpuscule chargé en mouvement dans un champ électrostatique* (cas relativiste). — Nous allons voir que l'expression de l'indice qu'il faut adopter n'est plus :

$$n = \frac{v}{c}$$

mais :

$$n_r = \frac{v}{c\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{mv}{m_0c}.$$

Toujours avec les mêmes notations on a :

$$m^2v^2 = (m^2 - m_0^2)c^2 = \frac{e^2}{c^2}(V^2 + 2VV_0)$$

$$n_r = \frac{mv}{m_0c} = \sqrt{\frac{V^2 + 2VV_0}{V_0^2}}.$$

C'est bien l'expression (8) trouvée au chapitre premier.

Il faut bien voir pourquoi c'est l'expression de n_r qui est exacte dans le cas relativiste et non n_c.

Cela tient au fait suivant :

Dans l'expression $W = h\nu$ qui est à l'origine de tous nos raisonnements, W est l'énergie totale (somme des énergies interne, cinétique et potentielle) :

$$W = E_i + E_c + E_p = mc^2 - eV$$

car :

$$E_i + E_c = mc^2.$$

L'origine des potentiels est arbitraire et si nous posons $V = 0$ au point où $v = 0$, on a :

$$eV = mc^2 - m_0c^2$$

et :

$$W = m_0c^2 = h\nu_0.$$

Nous devons naturellement conserver la relation $\lambda = \frac{h}{mv}$ qui est une loi expérimentale, et il vient pour n :

$$n_r = \frac{c}{w} = \frac{c}{\lambda\nu_0} \qquad (w, \lambda, \nu) \text{ de l'onde associée.}$$

En remplaçant λ et ν par leur valeur, il vient :

$$n_r = \frac{c.mv.h}{h.m_0c^2} = \frac{mv}{m_0c}$$

qui est bien l'expression trouvée plus haut.

Mais si nous admettons cette manière de voir, nous sommes conduits à une expression de la vitesse de phase qui est :

$$w = \frac{W}{p} = \frac{m_0c^2}{mv} = \frac{c^2}{v}\sqrt{1-\beta^2}$$

et on ne voit pas très bien comment cette expression peut se concilier avec la valeur $w = \frac{c^2}{v}$, précisément obtenue pour des raisons d'inva-

riance relativiste. Cette vitesse de phase tendrait de plus vers o quand v tend vers c. Le résultat est assez troublant. Cette expression de la vitesse de phase se retrouve explicitement dans l'ouvrage de Brüche et Scherzer (*Géométr. électr.*, p. 21). La valeur de w est la suivante :

$$w = \frac{c^2}{v} - \frac{eV}{m_0 v}\sqrt{1-\beta^2}.$$

Si on fait choix de l'origine des potentiels $v = 0$, $V = 0$, on a :

$$w = \frac{c^2}{v}\sqrt{1-\beta^2}$$

qui est l'expression que nous avons donnée plus haut.

Ces mêmes auteurs remarquent d'ailleurs que W et n dépendent du choix de l'origine des potentiels, mais il faut bien remarquer que l'expression paradoxale de w ne tient pas au choix de l'origine des potentiels mais au fait que l'expression de W_t est constante quelle que soit la vitesse du corpuscule.

Nous allons arriver aux mêmes conclusions si nous partons d'une expression de l'indice donné par M. Louis de Broglie (*Introduction de la mécanique ondulatoire*, p. 72) :

$$n = \sqrt{\left(1 - \frac{F}{h\nu}\right)^2 - \frac{\nu_0^2}{\nu}} \qquad (7)$$

F : fonction potentielle :

$$m_0 c^2 = h\nu_0.$$

Si on pose $W = mc^2 + F$ quelques transformations donnent facilement :

$$n = \frac{c^2 \beta m}{W}.$$

Si on pose $W = m_0 c^2$, on a :

$$n = \frac{v}{c}\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Si on pose $W = mc^2$, on a :

$$n = \frac{v}{c}.$$

Une circonstance analogue se produit si nous prenons les formules données par M. Louis de Broglie (*C. R. de l'Académie des Sciences* du 26-7-1926, p. 273). Ces formules sont relativistes. Dans le cas où le corpuscule est en dehors du champ, l'expression de l'indice est :

$$n = \sqrt{1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}}$$

et en prenant $h\nu = mc^2$, on a :

$$n = \frac{c}{v}.$$

Dans le cas le plus général où le corpuscule est dans un champ dérivant du potentiel scalaire v et du potentiel-vecteur $\overline{A}$, la formule de l'indice est (θ étant l'angle de $\overline{A}$ et de la direction de propagation) :

$$n\theta = \frac{c}{h\nu}\left[eA\cos\theta + \sqrt{\left(\frac{h\nu - eV}{e}\right)^2 - m_0^2c^2 - e^2A^2\sin^2\theta}\right]$$

si $A = 0$ et si on prend $V = 0$ pour $v = 0$ on retrouve bien $n = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$ en prenant $h\nu = m_0c^2$. L'auteur précise bien d'ailleurs que ν doit être constant. On serait tenté de dire un peu hâtivement que l'expression $n = \frac{v}{c}$ est la valeur de l'indice $n = \frac{v}{c}\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ quand la vitesse du corpuscule est faible, c'est-à-dire quand m peut être confondu avec m_0. En réalité c'est avec m qu'on obtient la valeur classique v/c et avec m_0 la valeur relativiste correcte.

En réalité tous ces résultats viennent de formules relativistes. La difficulté est ailleurs.

Le choix de l'expression $W = mc^2 = h\nu$ résulte de l'étude d'un corpuscule en dehors du champ. C'est ce qui arrive si on fait brusquement $F = 0$ dans l'expression (7). On a la valeur de l'indice $n = v/c$. Mais il ne faut pas trop s'attarder à ces expressions de l'indice dans le cas d'un corpuscule en dehors du champ. Dans ce cas en effet, le mouvement du corpuscule est rectiligne et uniforme et il n'y a aucune réfraction. Comme v/c est constant et comme l'indice n'est défini qu'à une constante multiplicative près, on peut aussi bien écrire $n = v/c$ ou :

$$n = \frac{v}{c}\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Discussion 1.

Le point important qu'il faut mettre en lumière est le suivant : quand, pour un corpuscule libre on choisit $W = mc^2$ on a W_t qui est égal à la somme de l'énergie interne et de l'énergie cinétique. On oublie en quelque sorte, de quelle manière le corpuscule a été porté à la vitesse v. L'origine de cette vitesse peut être due aussi bien à un choc mécanique qu'au passage dans un champ de force. Si pour ce même corpuscule on avait choisi une autre énergie W_2 quelconque les conséquences pratiques ne seraient pas changées.

En effet dans le premier cas on aurait :

$$\nu_1 = \frac{W_1}{h} \qquad \lambda = \lambda_1 = \frac{h}{p} \qquad w_1 = \lambda\nu_1 \qquad n_1 = \frac{c}{w_1}$$

et dans le second :

$$\nu_2 = \frac{W_2}{h} \qquad \lambda = \lambda_2 = \frac{h}{p} \qquad w_2 = \lambda\nu_2 \qquad n_2 = \frac{c}{w_2}.$$

La seule grandeur accessible à l'expérience, λ, reste la même.

D'ailleurs si on se réfère à l'équation de propagation :

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2} n^2\psi = 0$$

on voit aisément que :

$$n\nu = \frac{c}{w}\nu = \frac{c\nu}{\lambda\nu} = \frac{c}{\lambda}$$

et qu'au fond l'équation s'écrit :

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0$$

où ne figure que la grandeur λ. Les grandeurs n et ν et W, w n'apparaissent que comme des intermédiaires de calcul qui ne sont définis qu'à une constante multiplicative près. Comme sur toute la trajectoire du corpuscule n, ν et w restent constants, et inaccessibles à l'expérience, le choix initial de W ne semble pas fondamental.

Il faut noter cependant que l'expression de la vitesse de phase :

$$w = \lambda\nu = \frac{h}{mv}\frac{W}{h} = \frac{W}{mv}$$

ne prend sa valeur classique $\frac{c^2}{v}$ que si $W = mc^2$.

Sans doute serait-on tenté de dire que la relation $\lambda = \frac{h}{mv}$ est *démontrée* à partir des relations $W = mc^2 = h\nu$, $w = \lambda\nu$ et $\nu w = c^2$.

A notre avis cette série logique ne s'impose pas absolument. Il est préférable de partir de $\lambda = h/mv$ vérifiée comme loi expérimentale et de remonter la série des raisonnements pour atteindre les grandeurs n, ν, w, si vraiment on veut leur donner un sens physique.

Discussion II.

Tout ceci s'éclaire d'une manière encore plus brutale dans le cas d'un corpuscule en mouvement dans un champ de force.

Nous avons vu en effet que pour être en accord avec les formules généralement admises par les auteurs et la formule de l'indice donné au chapitre premier, on était conduit à adopter pour les grandeurs

liées à un corpuscule en mouvement dans un champ permanent les relations suivantes :

$$W = h\nu_0 \qquad n = \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad w = \frac{c^2}{v}\sqrt{1-\beta^2}$$

dans le cas où l'on pose $V = 0$ quand $v = 0$.

Si on laisse l'origine des potentiels indéterminée, on a un potentiel U au point où $v = 0$. D'où :

$$W' = m_0c^2 - eU$$

et :

$$\nu' = \frac{m_0c^2 - eU}{h}$$

$$n' = \frac{c}{\lambda\nu'} = \frac{c.mv.h}{h(m_0c^2 - eU)} = \frac{m.c.v}{m_0c^2 - eU} \qquad w' = \frac{m_0c^2 - eU}{mv}.$$

Soit :

$$W' = kW \qquad w' = kw \qquad \nu' = k\nu_0 \qquad n' = \frac{n}{k}$$

avec :

$$k = \frac{m_0c^2 - eU}{m_0c^2}.$$

Le fait de changer l'origine des potentiels est donc assez secondaire, il en résulte simplement une multiplication par un coefficient constant. Pour l'indice en particulier ce résultat n'est pas du tout gênant. Nous allons par contre insister sur les points suivants :

1° Tout le long de son parcours le corpuscule est accompagné par une onde de fréquence constante, quelle que soit la vitesse du corpuscule. La longueur d'onde varie avec la vitesse et a toujours la valeur $\lambda = h/mv$. Or cette fréquence constante ν_0 est précisément celle que l'on considère comme valable dans le système propre de coordonnées où la particule est au repos.

2° La vitesse de phase w' calculée d'après la relation $\lambda\nu' = w'$ est :

$$w' = \frac{m_0c^2 - eU}{m_0c}\,\frac{m_0c}{mv} = \frac{m_0c^2 - eU}{m_0c^2}\,\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\beta}$$

w' tend vers 0 quand la vitesse du corpuscule tend vers c.

Ce résultat est vraiment paradoxal et contredit notre manière courante de raisonner ($w = c^2/v$). Remarquons toutefois qu'il serait possible de conserver la relation $w = c^2/v$ à condition d'admettre les relations suivantes :

$$W = h\nu_0 \qquad w = \frac{\lambda\nu_0}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{c^2}{v} \qquad n = \frac{c}{w\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{v}{c\sqrt{1-\beta^2}}$$

ou encore de revenir à $W = mc^2$ et poser :

$$W = mc^2 = h\nu \qquad w = \lambda\nu = \frac{c^2}{v} \qquad n = \frac{c}{w\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{v}{c\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Ceci peut paraître quelque peu artificiel, mais il faut bien reconnaître que la définition de l'indice $n = c/w$ résulte d'une simple analogie avec les ondes lumineuses et non d'un résultat expérimental. Quoi qu'il en soit, il y a là une difficulté logique qui ne semble pas avoir été mise en évidence jusqu'ici et qui montre combien il faut être prudent dans les énoncés relatifs aux fréquences et indices des ondes électroniques.

M. Louis de Broglie a bien voulu nous faire remarquer en analysant le processus d'accélération d'un électron dans un condensateur, qu'on fausse le problème physique en attribuant à l'électron une énergie totale qui en réalité, appartient en partie aux charges du condensateur.

S'il faut conserver l'expression :

$$n = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

il est inacceptable de dire que l'énergie totale de l'électron ne varie pas dans le champ, et il faut considérer comme inexacte l'expression :

$$w = \frac{c^2}{v}\sqrt{1 - \beta^2} \quad \text{de la vitesse de phase.}$$

Nous ne voulons pas insister sur un développement théorique qui serait hors du sujet de notre thèse. Nous avons voulu montrer simplement que les expressions de la vitesse de phase donnée par Brüche et Scherzer ne doivent pas être retenues et nous pensons que la démonstration de la valeur de l'indice relativiste obtenue en dehors des notions d'indice et de fréquence a l'intérêt d'éviter de passer par l'intermédiaire de la délicate notion de vitesse de phase.

CHAPITRE II

Les éléments du premier ordre des lentilles électroniques électrostatiques.

A. — Les systèmes centrés électrostatiques (généralités, cas classique).

Un système centré électrostatique est constitué par un assemblage de conducteurs de révolution autour d'un axe et percés au centre pour permettre le passage du faisceau électronique. Ces conducteurs sont isolés les uns des autres et portés à des potentiels variés. Ils peuvent être de formes très diverses : cylindriques, disques, etc.

On définit ainsi un champ électrostatique dont les équipotentielles sont des surfaces de révolution (fig. 2).

Le faisceau électronique est produit par un canon à électrons représenté schématiquement par un filament émetteur et une anode d'accé-

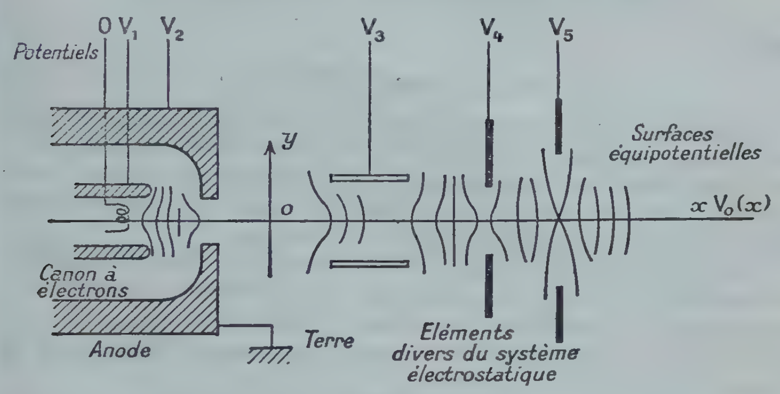


Fig. 2.

lération. Pratiquement cette anode est mise à la terre et les divers éléments du système centré sont portés aux potentiels convenables au moyen d'une source haute tension stabilisée. Pour le calcul il est commode de choisir comme origine le potentiel de la cathode d'émission. On peut alors écrire :

$$\frac{1}{2} mv^2 = eV$$

et ne considérer que des potentiels positifs. Nous ferons cette hypothèse dans toute la suite de cet exposé.

Schéma du système centré :

Equation générale des trajectoires planes (dynamique classique). — Soit Ox l'axe de révolution et Oy un axe perpendiculaire (fig. 3).

$V(x.y)$ l'expression du potentiel en un point quelconque,

$V_0(x)$ l'expression du potentiel sur Ox et

$y(x)$ l'équation de la trajectoire d'une particule de masse m et de charge e, R le rayon de courbure de

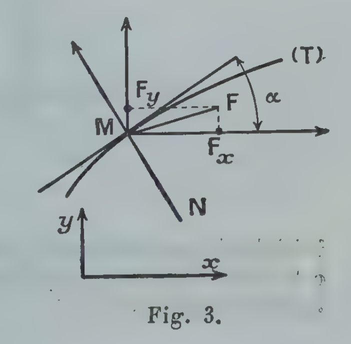


Fig. 3.

la trajectoire et F_n la composante normale de la force F. On a :

$$F_n = -F_x \sin\alpha + F_y \cos\alpha = \frac{mv^2}{R} = \frac{2eV}{R}$$

$$F_n = e\left[-\frac{V'_x y'}{(1+y'^2)^{1/2}} + \frac{V'_y}{(1+y'^2)^{1/2}}\right] = \frac{2eVy''}{(1+y'^2)^{3/2}}$$

soit :

$$(1+y'^2)(V'_x y' - V'_y) + 2V''_y = 0. \qquad (1)$$

Equation des trajectoires planes dans le cas de l'approximation de Gauss. — L'équation précédente est rigoureuse en mécanique classique. Mais en optique électronique, comme en optique lumineuse, le cas des rayons peu inclinés sur l'axe (approximation de Gauss) présente une grande importance pratique.

Nous allons chercher l'équation des trajectoires dans ce cas particulier. Pour cela nous nous servirons des développements en série de $V(xy)$, V'_x, V'_y de $V_0(0,x)$ et de ses dérivées, obtenues grâce à la relation $\Delta V = 0$. Il vient en écrivant simplement $V(x.y) = V$ et $V(x.0) = V_0$:

$$V = V_0 - \frac{y^2}{2^2} V''_{0.x} + \frac{y^4}{2^2.4^2} V^{IV}_{0.x} + \dots$$

$$V'_x = V'_{0.x} - \frac{y^2}{2^2} V'''_{0.x} + \frac{y^4}{2^2.4^2} V^{V}_{0.x} + \dots$$

$$V'_y = -\frac{y}{2} V''_{0.x} + \frac{y^3}{2^2.4} V^{IV}_{0.x} + \dots$$

En portant ces expressions dans l'équation (1) et en limitant aux termes du premier ordre en y, y', y'', on a :

$$4V_0 y'' + 2V'_0 y' + V''_0 y = 0 \qquad (2)$$

toutes les dérivées étant évidemment prises par rapport à x.

Equation des trajectoires gauches. — Dans le cas où la vitesse

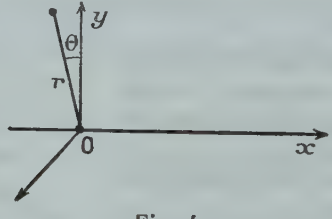


Fig. 4.

initiale des corpuscules n'est pas dans un plan passant par l'axe, il est utile d'étudier l'équation différentielle des trajectoires gauches correspondantes.

Soit r, θ et x les coordonnées cylindriques d'un point. Ox est toujours l'axe de révolution.

Les équations du mouvement sont :

$$\begin{aligned} m x''(t) &= e \frac{\partial V}{\partial x} \\ m(r''_t - r\theta'^2_t) &= e \frac{\partial V}{\partial r} \\ \frac{m}{e} \frac{d}{dt} (r^2\theta') &= 0. \end{aligned} \tag{3}$$

L'équation des forces vives donne de plus :

$$\frac{m}{2} (x'^2_t + r'^2_t + r^2\theta'^2_t) = eV.$$

Si nous nous limitons à l'approximation de Gauss, on a :

$$x'^2_t = \frac{2eV_0}{m} \qquad \frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{2eV_0}{m}}$$

d'où :

$$r't = r'_x \sqrt{\frac{2eV_0}{m}} \qquad r''_t = r''_x \frac{2eV_0}{m} + r'_x \frac{e}{m} \frac{V'_{0.x}}{\sqrt{V_0}}$$

et la deuxième équation (3) s'écrit en prenant x comme variable :

$$m\left(r''_x \frac{2eV_0}{m} + r'_x \frac{e}{m} \frac{V'_{0.x}}{\sqrt{V_0}} - r\theta'^2_x \frac{2eV_0}{m} \right) = - e \frac{r}{2} V''_{0.x}$$

ou encore :

$$4V_0(r''_x - r\theta'^2_x) + 2V'_{0.x}r'_x + V''_{0.x}r = 0 \tag{4}$$

et la troisième équation (3) s'écrit :

$$\frac{m}{e} r^2\theta'_x \sqrt{\frac{2eV_0}{m}} = C^{te} = c. \tag{4'}$$

Au lieu de r prenons la variable complexe $u = re^{i\theta}$. Les équations (4) et (4′) deviennent alors :

$$4V_0u'' + 2V'_0u' + V''_0u = 0$$

$$\frac{d\theta}{dx} = \sqrt{\frac{e}{2mV_0}} \frac{c}{u^2} e^{2i\theta} = \sqrt{\frac{V_a}{V}} \theta'_a \left(\frac{r_a}{u} \right)^2 e^{2i\theta}. \tag{5}$$

Notons que la première équation (5) reste vraie dans le cas d'un champ électromagnétique le plus général mais avec une définition de θ un peu différente.

Equation relativiste des trajectoires planes. — Nous allons voir comment il faut transformer l'équation (2) pour obtenir l'équation relativiste des trajectoires planes.

La relation $R = \frac{mv^2}{F_n}$ où m est la masse relativiste et F_n la projection de la force sur la normale est exacte en mécanique relativiste. Cela résulte de la relation :

$$\frac{d(m\bar{v})}{dt} = \bar{F}.$$

Nous avons déjà obtenu au premier chapitre à propos de l'indice relativiste la relation :

$$mv^2 = e\,\frac{V^2 + 2VV_0}{V + V_0} \qquad \text{où} \qquad m_0c^2 = eV_0$$

on a alors :

$$F_n = e\left[-\frac{V'_x y'}{(1 + y'^2)^{1/2}} + \frac{V'_y}{(1 + y'^2)^{1/2}}\right] = e\,\frac{V^2 + 2VV_0}{V + V_0}\,\frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}$$

soit :

$$(1 + y'^2)(V'_x y' - V'_y)(V + V_0) + y''(V^2 + 2VV_0) = 0 \qquad (6)$$

équation rigoureuse qui devient à l'approximation de Gauss, quand on remplace $V(x.y)$ et ses dérivées par $V(x.0)$ et ses dérivées par rapport à x :

$$4Vy'' + 2V'y' + yV'' = \frac{2V^2}{V + V_0}\,y'' \qquad \text{avec} \qquad V = V(x.0). \qquad (7)$$

Si V est petit devant V_0, c'est-à-dire si la tension accélératrice est petite $V \ll 500\,000$ électrons-volts le terme du 2[e] membre est négligeable et on retrouve l'équation (2) classique.

B. — Caractéristiques des systèmes centrés dans le cas de l'approximation de Gauss et de la mécanique classique

I. — *La correspondance objet-image.* — Reprenons l'équation (5) :

$$4Vu'' + 2V'u' + V''u = 0$$

c'est une équation linéaire et homogène à coefficients quelconques. Soit deux solutions particulières réelles de l'équation (1) :

$$r_1 \text{ qui pour } \quad x = a \quad \text{ donne } \quad r_1 = 0 \quad r'_1 = 1$$
$$r_2 \text{ qui pour } \quad x = a \quad \text{ donne } \quad r_2 = 1 \quad r'_2 = 0.$$

La solution générale des trajectoires pour lesquelles les conditions initiales sont r_a, r'_a, θ_a est :

$$u = [(r'_a + ir_a\theta'_a)r_1 + r_a r_2]e^{i\theta_a}$$

somme de deux solutions particulières et telle que en $x=a$, on a bien et u_a, u'_a. Au point B où la trajectoire (r_1) recoupe l'axe Ox, on a $r_1=0$ et $u_B=r_a r_2(b) e^{i\theta_a}$, cette valeur est indépendante de θ'_a et r'_a. Ceci démontre que tous les électrons issus de A convergent au point B et on définit ainsi une optique à l'approximation de Gauss.

On voit de plus que $\theta_b=\theta_a$ c'est-à-dire que l'objet, l'image et l'axe de révolution sont dans un même plan.

Enfin $r_b=r_a r_2(b)$ ce qui établit que l'image est une figure homothétique de l'objet et qu'à un plan objet correspond un plan image.

Il en résulte que pour étudier les problèmes du premier ordre il suffit de se limiter au cas des trajectoires planes définies par l'équation (1).

Correspondance homographique entre les abscisses de l'objet et de l'image. — Nous allons nous placer dans un plan passant par l'axe (fig. 5).

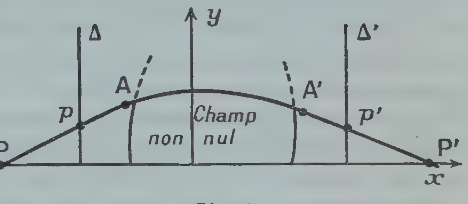


Fig. 5.

Toutes les trajectoires issues d'un point A de l'espace image convergent vers un point A′ de l'espace objet comme nous l'avons établi plus haut.

Si Y_1 et Y_2 sont les équations des deux trajectoires particulières passant par A et A′, l'ensemble des trajectoires est représenté par l'équation dépendant d'un paramètre k :

$$Y=Y_1+k(Y_2-Y_1).$$

Si A et A′ sont en champ nul et si P et P′ sont deux points correspondants sur l'axe, les parties PA et P′A′ sont rectilignes.

Deux droites parallèles à Oy, Δ et Δ′ coupent les trajectoires en p et p' et on a de toute évidence, si Rh désigne le rapport anharmonique :

$$Rh(P)=Rh(p)=Rh(k)=Rh(p')=Rh(P').$$

Il y a donc correspondance homographique entre les éléments P et P′. Donc comme dans le cas des systèmes centrés de l'optique classique on peut définir tous les éléments optiques du 1er ordre à partir des éléments caractéristiques de l'homographie, foyers, points doubles. Toutes les formules bien connues restent valables. En particu-

lier la formule classique $\overline{FP}.\overline{F'P'} = \overline{\Pi F}.\overline{\Pi' F'}$ où Π et Π' sont les plans principaux.

Sans doute devions-nous nous attendre à ce résultat puisque, par la notion d'indice équivalent, nous avons montré qu'un système d'optique électronique se ramène à un système d'optique classique d'indice variable de manière continue.

Mais pour faire un raisonnement correct à partir des démonstrations élémentaires de l'optique, il eût fallu envisager un empilement de lentilles minces en nombre infini et passer ensuite à la limite. Nous verrons à propos des aberrations combien il faut être prudent dans ces analogies.

Propriétés d'invariance relatives à la masse et à la charge électrique. — Reprenons l'équation (2) :

$$4Vy'' + 2V'y' + V''y = 0$$

des trajectoires planes en mécanique classique.

Ni la charge, ni la masse des particules ne figurent dans cette équation, donc si les autres paramètres ne changent pas, les éléments optiques seront les mêmes pour des électrons, des protons, des particules α, etc. Ce résultat qui résulte également si l'on veut, du fait que l'indice équivalent $n = k\sqrt{V}$ ne dépend que du potentiel V, est essentiel en optique électrostatique.

En optique magnétique le rôle de la masse est au contraire prépondérant et une lentille conçue pour focaliser des électrons aurait des caractéristiques entièrement différentes pour des protons.

Remarquons bien d'ailleurs que cette indépendance est vraie sur l'équation (1) et ne dépend pas de l'approximation de Gauss. Nous devons dire cependant que ce résultat n'est rigoureux qu'en dynamique classique en ce qui concerne la masse. En effet dans la formule relativiste (7) :

$$4Vy'' + 2V'y' + V''y = \frac{2V^2}{V + m_0c^2}\, y'' \qquad (7)$$

la masse propre m_0 intervient, comme on peut le voir également dans l'expression de l'indice relativiste.

$$n_r = k\sqrt{\frac{V^2 + 2VV_0}{V_0^2}} \qquad \text{où } V_0 = m_0c^2$$

mais tant sur la formule (7) que sur l'expression de n_r, on remarque aisément que toutes choses égales d'ailleurs, l'influence de la masse est d'autant plus faible que m_0 est plus grand. C'est ainsi que dans tous les cas où l'approximation classique sera suffisante pour des

électrons, on aura à plus forte raison le droit de l'appliquer aux particules lourdes.

Notons enfin que ces relations d'invariance supposent essentiellement nos conditions initiales, c'est-à-dire un choix des potentiels tels qu'on ait à chaque instant $1/2\ mv^2 = e\mathrm{V}$. Autrement dit les corpuscules doivent non seulement traverser un même système optique, mais être initialement accélérés sous les mêmes tensions.

Propriétés d'invariance par rapport aux tensions. — Si on multiplie toutes les tensions par un facteur k, les expressions V, V′, V″ sont multipliées par k. L'équation (2) reste la même et les trajectoires ne changent pas. Il en résulte que dans les systèmes électrostatiques, il suffit d'alimenter les lentilles et le canon à électrons par une même source de tension pour obtenir l'achromatisme. Dans ces conditions on a même pu obtenir des images en courant alternatif. C'est là un avantage considérable des systèmes purement électrostatiques qu'ils n'exigent pas une haute tension parfaitement stabilisée comme c'est le cas pour les systèmes établis avec des lentilles magnétiques. Il faut encore noter que ce résultat n'est valable qu'autant que l'équation (2) l'est. En mécanique relativiste, au contraire V, V′, V″ ne figurent pas de façon homogène dans l'équation (7).

Nous verrons au chapitre suivant dans quelle mesure il faut stabiliser pour que cette « aberration de relativité » devienne négligeable devant les autres.

Propriétés d'homothétie géométrique. — Multiplions par un même facteur k tous les éléments géométriques d'un système centré électrostatique déterminé. Soit U le potentiel axial dans le nouveau système.

On a :

$$\begin{gathered} \mathrm{V}(x) = \mathrm{U}(kx) \\ \mathrm{V}'(x) = k\mathrm{U}'_{\mathrm{X}} \\ \mathrm{V}''(x) = k^2\mathrm{U}''_{\mathrm{X}} \\ \mathrm{X} = kx \end{gathered}$$

Si $z(\mathrm{X})$ est la trajectoire électronique dans le nouveau système on voit en prenant :

$$z(\mathrm{X}) = y(x) \qquad kz'_{\mathrm{X}} = y'_x \qquad k^2 z''_{\mathrm{X}} = y''_x$$

qu'on obtient en portant ces valeurs dans (2) :

$$k^2(4\mathrm{U}z'' + 2\mathrm{U}'z' + \mathrm{U}''z) = 0.$$

$z(\mathrm{X})$ est donc une solution dans le nouveau système, on l'obtient par une affinité k par rapport à x dans le nouveau système. Il en

résulte que les éléments optiques, foyers et plans principaux sont modifiés homothétiquement dans le rapport k (fig. 6).

L'importance de cette remarque apparaît lorsque l'on cherche à

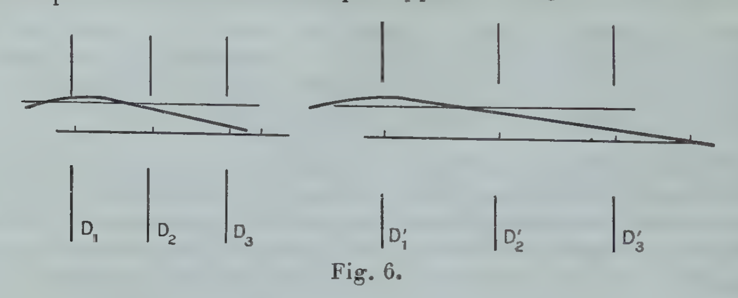


Fig. 6.

obtenir des distances focales aussi petites que possible et compatibles avec les distances d'éclatement des éléments du système centré. Notons que ce résultat est encore vrai si on prend l'équation (7). Il est donc valable en mécanique relativiste.

Calcul des éléments optiques du 1er ordre pour les systèmes minces. — L'équation (2) classique :

$$4Vy'' + 2V'y' + V''y = 0$$

peut encore s'écrire :

$$\frac{d(\sqrt{V}y')}{dx} = \frac{-y}{4\sqrt{V}} V''$$

soit encore :

$$y'_x = y'_a - \frac{1}{4\sqrt{V}} \int_a^x \frac{yV''}{\sqrt{V}} dx. \tag{8}$$

On voit ainsi qu'il est facile d'obtenir y' donc y par une méthode d'approximations successives.

Dans le cas des systèmes minces ou lentilles minces on admet que la zone où V est variable est petite par rapport à la distance focale.

Ainsi une trajectoire qui est initialement parallèle à $Ox(y'_a = 0)$ est telle que y peut être considéré comme constant pendant la traversée du système.

La valeur de y'_b à la sortie est alors, si on choisit $y = 1$:

$$\frac{1}{f} = y'_b = \frac{1}{4\sqrt{V_b}} \int_S \frac{V''}{\sqrt{V}} dx \tag{9}$$

l'intégrale étant prise pour la traversée (S) du système où $V'' \neq 0$, f étant la distance focale. Nous devons rapprocher cette expression de la distance focale, de celle des lentilles magnétiques :

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8mV_b} \int_S H^2 dx$$

et noter le rôle que jouent *e* et *m* dans cette formule (10) alors que ces éléments ne figurent pas dans (9).

Mais si ces relations peuvent être utilisées pour obtenir rapidement une approximation, d'ailleurs un peu grossière de la distance focale par une simple intégration, elles sont tout à fait insuffisantes pour donner des résultats corrects dans le cas de systèmes épais. Or ce cas est précisément celui des lentilles à courts foyers des microscopes électroniques. Nous allons l'examiner en détail dans le paragraphe suivant.

C. — Etude détaillée des éléments du 1er ordre des lentilles symétriques électrostatiques

La connaissance des éléments du 1er ordre (ou cardinaux) des systèmes centrés électrostatiques les plus généraux serait pratiquement très utile pour établir les avant-projets d'optique électronique. Quelques études assez poussées ont été faites dans certains cas particuliers. C'est ainsi que Johannson a établi les caractéristiques d'un objectif à immersion (7).

Mais il est très difficile de présenter une méthode permettant d'obtenir ces éléments pour un système quelconque. Il y a là une grosse différence avec l'optique de la lumière, où la connaissance des rayons de courbures des lentilles et de leurs indices suffisent pour faire toute l'étude géométrique des systèmes.

Détermination de V, V′, V″. — Nous nous trouvions en effet en face du problème suivant : L'équation différentielle (2) qui détermine les trajectoires à l'approximation de Gauss est du second ordre, homogène et linéaire, mais les coefficients V, V′, V″ sont des fonctions de x dont il est très difficile d'obtenir l'expression analytique à partir de la géométrie du système centré. Il est donc nécessaire de connaître la fonction V par une détermination expérimentale. A cet effet, nous avons construit au Laboratoire de Physique Expérimentale du Collège de France une cuve rhéographique, sous la direction de M. Claude Magnan et en collaboration avec M. André Ertaud.

Dans une thèse intitulée : *Construction d'une cuve rhéographique et calcul des lentilles électroniques*, et soutenue par M. Ertaud, les problèmes techniques de construction de la cuve et l'analyse des diverses méthodes permettant la connaissance de la fonction V sont étudiés en détail. Nous nous contenterons de résumer ceci en quelques lignes.

Dans une cuve en bois de 1 m., 2 m. et de 70 cm. de hauteur, remplie d'eau ordinaire, ou mieux d'eau distillée, sont plongés des conducteurs en laiton reproduisant à un agrandissement convenable

(de l'ordre de 100) la géométrie du système électronique. Ces conducteurs sont portés à des potentiels proportionnels à ceux effectivement appliqués sur le système centré.

Bien entendu, le système étant de révolution on se contente de réaliser la moitié du modèle, puisque l'exploration se faisant dans un plan passant par l'axe de révolution, l'autre moitié serait hors de l'eau. On étudie la distribution des potentiels grâce à une sonde constituée par un petit fil de platine qui pénètre de quelques dixièmes de millimètre sous la surface de l'eau.

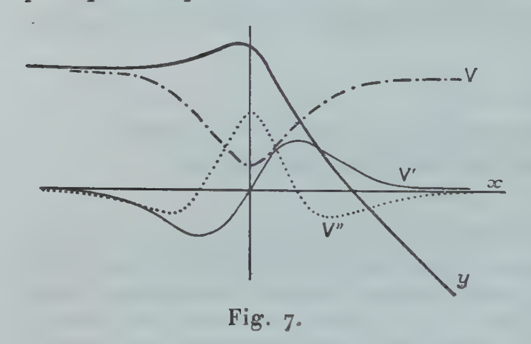


Fig. 7.

Les tensions appliquées sont des tensions alternatives de l'ordre d'une centaine de volts au maximum. On réalise ainsi un pont de mesure dont l'appareil de zéro est un oscillographe cathodique.

On obtient également V'_x par une méthode directe. Il suffit de mesurer δV pour un δx de quelques dixièmes de millimètre. Enfin V'' est déterminée graphiquement à partir de V'. Nous reproduisons V, V', V'' pour une lentille particulière (fig. 7).

Calculs des éléments cardinaux à partir de l'équation (2). — Nous avons vu au précédent paragraphe qu'à partir de l'équation (2) on obtient la relation :

$$y'_x = y'_a - \frac{1}{4\sqrt{V}} \int_a^x \frac{yV''}{\sqrt{V}}\, dx. \tag{11}$$

On voit ainsi que connaissant $V(x)$ et $V''(x)$ on pourra appliquer facilement une méthode d'itération en partant d'une valeur quelconque de $y(x)$. En fait au bout de trois opérations successives on a une précision de quelques millièmes.

On conçoit aisément que cette détermination de V, V', V'' et l'intégration par approximations successives demandent un travail expérimental long et délicat.

Aussi ne trouve-t-on dans aucune publication des résultats d'ensemble précis relatifs aux systèmes électrostatiques. Il nous était également difficile de résoudre ce problème dans toute sa généralité. Nous nous sommes donc limités à un type de lentilles constituées par trois diaphragmes, que nous allons étudier en détail maintenant.

Les lentilles symétriques à trois diaphragmes (paramètres de définition). — Ces lentilles sont intéressantes pour l'obtention des foyers courts utilisés en microscopie électronique. Elles constituent le modèle le plus simple à partir duquel il est commode de faire des variantes qui ne modifient que fort peu les caractéristiques essentielles.

Nous les représenterons schématiquement de la manière suivante (fig. 8) :

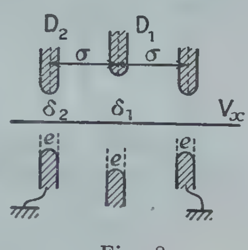


Fig. 8.

Un diaphragme central D_1 de diamètre δ_1 est porté au potentiel kU, deux diaphragmes latéraux D_2 de diamètre δ_2 sont mis à la terre. La lentille reçoit un faisceau d'électrons accélérés sous tension U ; σ est la distance qui sépare les plans médians de D_1 et D_2. L'épaisseur des diaphragmes correspond à la limite acceptable de 0,25 mm. pour des valeurs de σ de 2,5 mm. Nous choisirons donc pour l'instant une épaisseur $e < \sigma/10$. Nous verrons que dans ces conditions l'influence de e est négligeable. Le système est donc défini par les paramètres $\delta_1 \delta_2 k$ et σ. Mais en tenant compte de la relation d'homothétie, on peut fixer un de ces paramètres. Soit par exemple σ ; ce choix est commode car au point de vue expérimental il donne la tension maximum qu'il est possible d'appliquer à la lentille.

Dans la suite de cet exposé nous prendrons $\sigma = 1{,}7$ mm. ce qui, à partir des abaques publiées, permet une estimation rapide des éléments cardinaux pour toutes les valeurs de σ et correspond au cas pratique des lentilles alimentées sous 60 000 volts.

Remarque sur le calcul des distances focales. — Sans entrer dans le détail des mesures et des calculs indiqués par M. Ertaud [23] nous devons signaler une difficulté qui se présente pour l'étude du potentiel au voisinage des petits diaphragmes latéraux des lentilles électrostatiques.

Au voisinage de ces électrodes, en effet, la dérivée V″ devient infiniment grande pendant un très court intervalle et le calcul par approximation est très imprécis. Aussi pour calculer le foyer limite dans le cas $\delta_2 \rightarrow 0$ nous avons adopté la méthode suivante consistant à considérer une très petite ouverture comme une lentille mince. On peut alors considérer y et V comme constants et écrire :

$$y_x = y'_a - \frac{y_a}{4V} \int_a^x V'' dx = y'_a - \frac{y_a \Delta V'}{4V}$$

$\Delta V'$ étant la variation de V' à la traversée de la petite ouverture.

Pour une lentille symétrique, par exemple à trous latéraux infini-

ment petits on a $\Delta V' = V'_a$ donnée par la tangente de $V(x)$ au diaphragme d'entrée (fig. 9).

Cette méthode nous a servi pour l'étude des distances focales des lentilles symétriques lorsque les diaphragmes latéraux tendent vers o. Nous en verrons une application pour la recherche de la lentille de foyer minimum.

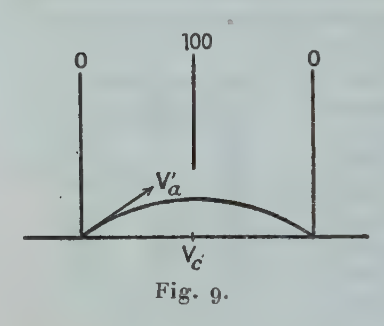


Fig. 9.

Résultats relatifs aux distances focales des lentilles épaisses. — Nous avons calculé les distances focales d'un grand nombre de lentilles d'après les mesures de potentiel faites à la cuve rhéographique. Nous indiquons tout d'abord deux règles pratiques qui se dégagent assez simplement de l'analyse des résultats obtenus, enfin dans un tableau d'ensemble on lira avec précision les distances focales correspondant aux lentilles épaisses étudiées. Au delà de ces valeurs, pour $f > 3\sigma$ on est dans un domaine sans gros intérêt pratique pour la réalisation des objectifs très convergents, aussi ne nous y sommes-nous pas attardés.

Distance focale des lentilles symétriques pour $\sigma = 1{,}7$ *mm. et* $K = 1$ *en fonction de* V'/V. — L'élément optique fondamental d'un système centré est la distance focale. Il est intéressant de chercher à

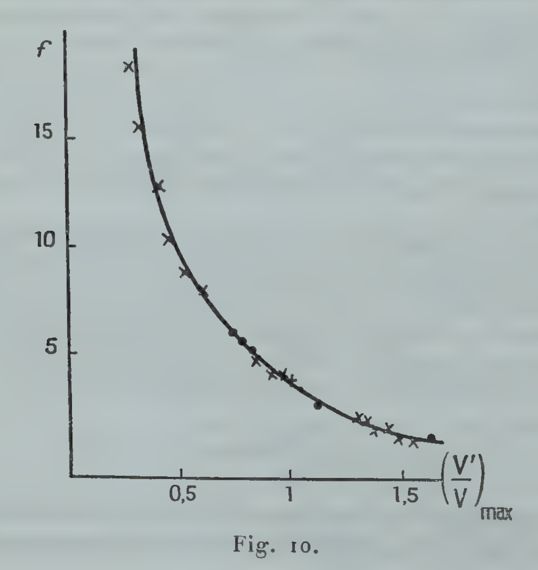


Fig. 10.

relier cette grandeur d'une manière aussi simple que possible au potentiel. Or nous avons précisément trouvé une relation empirique simple en cherchant à exprimer f en fonction de la grandeur $g = (V'/V)_{max}$. Il se trouve que pour $k = 1$ f ne dépend que de g et pratiquement pas de δ_1 et δ_2. En effet si on représente f en fonction de g pour environ 60 lentilles différentes on obtient des points qui à quelques pour cent près se placent sur l'hyperbole (fig. 10) :

$$f_{mm} = \frac{2,2}{(V'/V)_{max} - 0,3}.$$

Cette formule n'est vraie bien entendu que dans un système où l'unité de longueur est le millimètre. Elle est indépendante de l'unité choisie pour V comme on devait s'y attendre. On peut voir sinon une démonstration, du moins une justification théorique de ce fait en remarquant que au point où V′/V est maximum on a :

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{V'}{V}\right) = \frac{V''V - V'^2}{V^2} = 0$$

soit :

$$\frac{V''}{V} = \left(\frac{V'}{V}\right)^2$$

ou :

$$\frac{1}{\sqrt{V}}\,\frac{V''}{\sqrt{V}} = \left(\frac{V'}{V}\right)^2.$$

Deux lentilles ayant même $\left(\frac{V'}{V}\right)_{max}$ ont également même $\left(\frac{1}{\sqrt{V}}\,\frac{V''}{\sqrt{V}}\right)_{max}$.

Or cette expression est essentielle pour le calcul de y' par approximations successives (formule 8). Dans le cas des lentilles minces où l'on peut conserver une même valeur pour y admettre que y' est petit on peut écrire :

$$y'' \# -\frac{yV''}{4V} \qquad \text{d'où :} \qquad y' = y'_a - \frac{1}{4}\int_a^x \frac{yV''}{V}\,dx.$$

Or l'intégrale de deux surfaces qui sont limitées par deux courbes ayant même maximum, passant par l'origine et tangentes à l'axe des x sont évidemment assez voisines par suite de l'équivalence approximative des aires I et II (fig. 11). Sans insister sur cette indication qui nous a simplement guidés pour trouver une relation simple entre V, V′, V″, nous remarquerons que cette expression que nous donnons de f pour des lentilles épaisses donne une règle empirique commode.

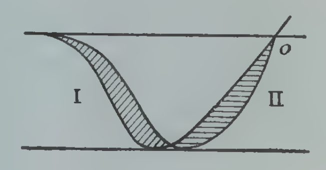


Fig. 11.

Avant de commencer un calcul rigoureux, toujours nécessaire, mais long, il est utile, à la seule inspection de $(V'/V)_{max}$ que l'on peut

obtenir très vite à la cuve, en se bornant à faire un tracé au voisinage de V'_{max} d'avoir une bonne approximation de f ce qui évitera des tâtonnements.

Foyers des lentilles électrostatiques en fonction du potentiel au centre (hypothèse $k = 1$). — En examinant l'ensemble des résultats obtenus à la cuve rhéographique nous avons trouvé une autre relation empirique extrêmement simple permettant d'obtenir très rapidement la distance focale des lentilles symétriques électrostatiques.

Si V_1 est le potentiel de la lentille centrale, V_c le potentiel au centre on a pour l'ensemble des lentilles étudiées :

$$f = 6{,}5 \frac{V_c}{V_1} \sigma \pm 5 \text{ o/o}.$$

Ce résultat est un peu moins précis que le précédent, mais il est d'une extrême simplicité pratique. On peut le considérer comme exact pour $0{,}02 < V_c/V_1 < 0{,}40$.

Il est remarquable que cette relation soit excellente pour les très petites valeurs de V_c, comme nous l'avons constaté expérimentalement. Au delà de $V_c/V_1 = 0{,}4$, on obtient les valeurs de f trop faibles.

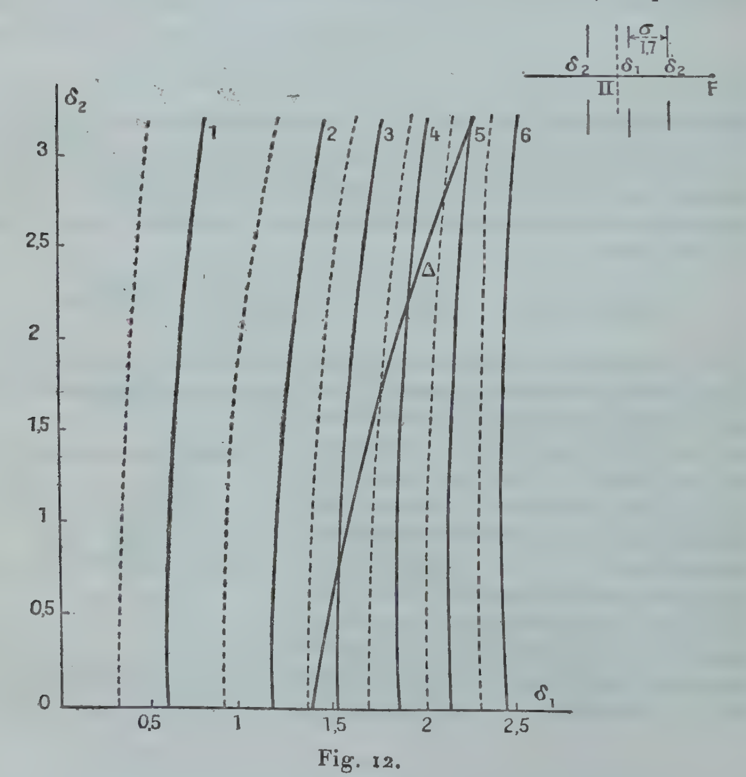


Fig. 12.

Distance focale des lentilles symétriques pour $\sigma = 1,7$ mm. et $K = 1$ en fonction de δ_1 et δ_2. — Nous avons cherché à exprimer directement f en fonction de δ_1 et δ_2 sur le graphique ci-joint (fig. 12). Le diamètre du diaphragme central est en abscisse et le diamètre des diaphragmes latéraux est en ordonnée. Les courbes équifoyers sont tracées jusqu'aux valeurs de $f = 6$ mm.

L'examen de ce graphique permet quelques remarques immédiates.

D'une part la distance focale, en première approximation, dépend peu du diamètre des diaphragmes latéraux et, pour les valeurs moyennes est comprise entre 1,3 et 2,5. Ce résultat est important car il montre tout de suite qu'une dyssymétrie même notable, pouvant aller du simple au double, entre l'ouverture d'entrée et l'ouverture de sortie ne modifie que très peu la distance focale.

L'influence relative de δ_1 et δ_2 apparaît d'une manière particulière-

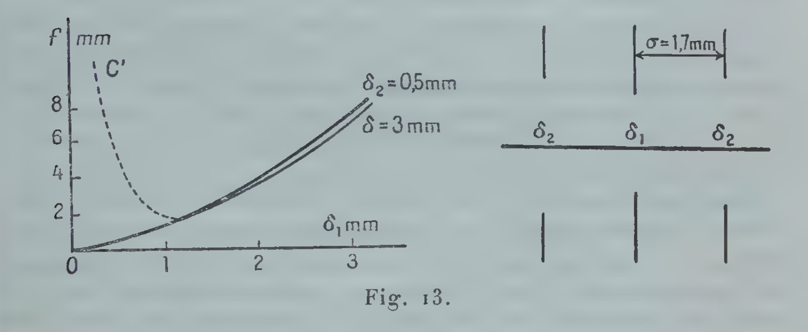


Fig. 13.

ment nette sur le graphique ci-dessus où f est en ordonnée et δ_1 en abscisse. On a tracé quelques courbes pour δ_2 constant (fig. 13).

Il faut bien noter que ces courbes sont établies pour des foyers aussi bien extérieurs qu'intérieurs, mais pour les foyers intérieurs nous avons pris le point où le rayon rencontre l'axe ($F_1\Pi_1$) et non la distance focale correspondant à la tangente au rayon sortant du système optique ($F_2\Pi_2$) (fig. 14).

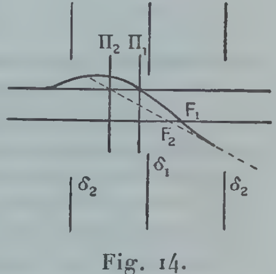


Fig. 14.

On voit sur le tracé en pointillé (courbe C′) comment varie le foyer pour les petites valeurs de δ_1, si on prend cette définition. Le système tend à devenir afocal quand δ_1 tend vers 0.

Il faut bien voir que l'emploi du foyer intérieur n'est pas du tout illusoire.

Soit en effet une lentille à foyer intérieur et V_f l'équipotentielle qui passe par le foyer. Cette lentille est équivalente à la suivante où le diaphragme de sortie est porté au potentiel V_f. Dans une telle lentille, l'objet ne serait pas à la « terre », mais à une haute tension inférieure à celle de la lentille centrale (fig. 15).

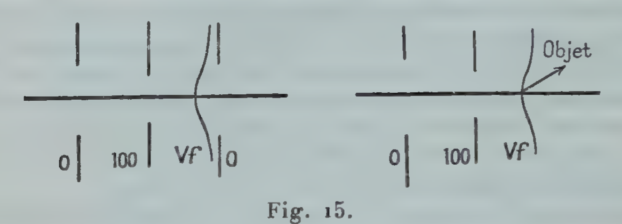


Fig. 15.

Position du plan principal des lentilles symétriques. — Pour les valeurs de δ_1 supérieures à $\sigma/10$ le plan principal reste très voisin du centre de la lentille. Le centre se trouvant entre le plan principal et le foyer, la distance ΠC reste très inférieure à $\Pi F/10$. Comme nous avons des électrodes d'épaisseur 2,5/10 mm., le plan Π reste compris dans l'épaisseur de l'électrode centrale.

Pour des valeurs de δ_2 très petites ce résultat n'est plus vrai. $C\Pi$ reste toujours négatif, mais peut prendre une valeur notable qui croît avec δ_1. Dans le cas limite $\delta_2 \rightarrow 0$ on a $\overline{C\Pi} \# -0{,}5\ \delta_1$. C'est pour cela que la lentille ($\delta_1 = 1{,}35$ mm., $\delta_2 \rightarrow 0$) correspondant au plus court foyer utilisable dans le cas $k = 1$, représente une lentille de foyer 1,5 et non σ. D'une manière générale $C\Pi$ est bien représenté par l'expression :

$$C\Pi = 0{,}06 \frac{\delta_1 \sigma}{\delta_2 + e}$$

e étant l'épaisseur du diaphragme central.

Position du foyer dans le champ électrostatique. — Toujours pour des lentilles électrostatiques pour lesquelles $\sigma = 1{,}7$ mm. et $k = 1$, il est important de bien fixer la position du foyer par rapport aux surfaces équipotentielles.

En effet, en microscopie électronique, l'objet à examiner est toujours très voisin du foyer et l'objectif ne sera commode que si l'on peut mettre l'objet au potentiel 0. Aussi sur le graphique donnant $f(\delta_1, \delta_2)$ nous avons tracé une ligne de démarcation Δ qui sépare les lentilles dont le foyer est dans le champ (partie gauche) de celles dont le foyer est extérieur au champ (partie droite). On voit ainsi que la lentille de plus court foyer utilisable dans ces conditions correspond à un foyer $f = 1{,}5\ \sigma = 2{,}5$ mm. Cette circonstance se produit pour $\delta_2 \rightarrow 0$ et $\delta_1 = 1{,}35$ mm.

Lentille de plus court foyer utilisable. — Les diaphragmes $\delta_2 \rightarrow 0$ peuvent être réalisés avec des grilles métalliques très fines. La grille d'entrée peut servir de porte-objet (fig. 16).

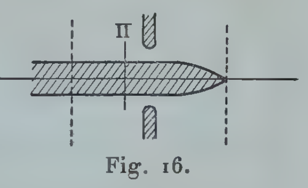


Fig. 16.

Variation de la distance focale avec le potentiel de la lentille centrale, la tension accélératrice des électrons restant constante. — Jusqu'ici nous avons supposé que le diaphragme central était porté au potentiel d'accélération des électrons et nous avons obtenu les foyers correspondants ($k = 1$).

Or, il existe une manière très commode de faire varier le foyer. Il suffit de modifier la tension d'accélération des électrons U en laissant constante la tension V_1 de la lentille centrale. Si la tension U diminue, la distance focale diminue. Il faut trouver cette variation de f en fonction du rapport $k = V_1/U$. Pour les valeurs de k voisines de 1, ce qui est le cas pratique, la variation est linéaire et on peut écrire :

$$f_k = f_1\left[1 + p\left(\frac{1}{k} - 1\right)\right].$$

Cette relation peut s'écrire :

$$\frac{f_k - f_1}{f_1} = p\,\frac{U - V_1}{V_1}$$

ou :

$$\frac{\Delta f}{f_1} = p\,\frac{\Delta U}{V_1}\,.$$

On verra que sous cette forme p est directement lié à l'aberration chromatique que nous étudierons plus loin.

La valeur de p dépend du type de lentille, nous l'avons calculée dans une quinzaine de cas particuliers. On trouve que p est pratiquement indépendant de δ_2 (fig. 17).

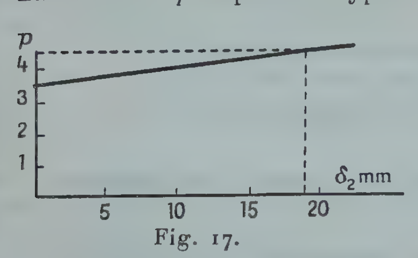


Fig. 17.

Par exemple pour $\delta_1 = 10$ mm. ($\sigma = 10$ mm.) on a (fig. 17) :

La variation de p avec δ_1 est bien plus importante, nous obtenons en effet les résultats expérimentaux indiqués par la courbe ci-dessous pour $\delta_2 = 1$ mm. Les points calculés se trouvent à peu de chose près sur l'hyperbole (fig. 18).

Le point Δ figure la séparation entre les lentilles à foyers extérieurs et celles à foyers intérieurs. En ce point on a $p = 4$ et $f = 3{,}6$ mm. (pour $\sigma = 1{,}7$ mm.).

Une variation de 10 o/o sur la tension entraîne une variation de 30 o/o sur le foyer. La tension de la lentille centrale V_1 restant

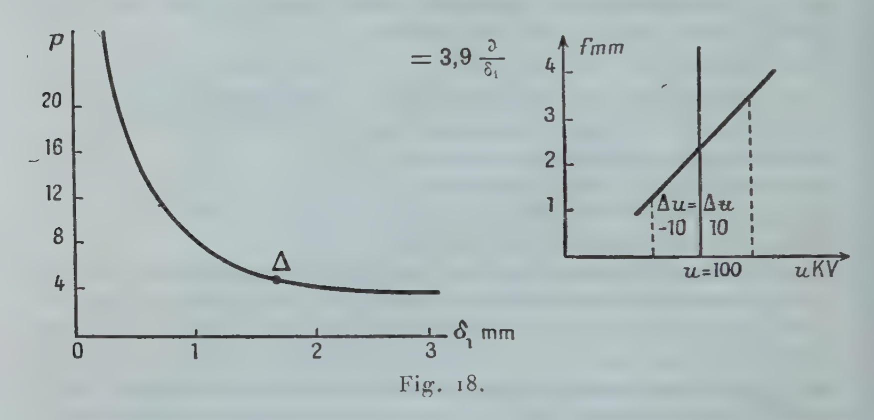


Fig. 18.

constante, si la tension des électrons U passe de V_1 à 0,9 V_1, f passe de 3,6 à 2,5 mm. Cet effet est donc très important et on voit tout le parti que l'on peut en tirer pour le réglage de la distance focale de l'objectif du microscope électronique. Il suffit de brancher l'électrode centrale de la lentille objectif à un potentiomètre haute tension (fig. 19) pour faire varier facilement le grossissement. On voit ce potentiomètre en haut et à gauche de la photographie que nous donnons du microscope réalisé au Collège de France. La simple manœuvre du potentiomètre permet d'observer sur l'écran fluorescent des images de grossissements extrêmement variés.

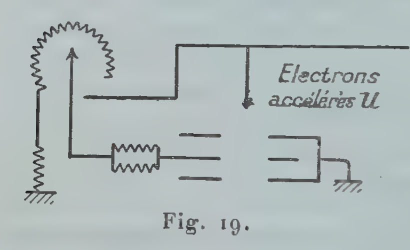


Fig. 19.

Remarque I. — *Calcul de p.*

Nous avons obtenu p en partant de l'équation des trajectoires et en calculant f pour des valeurs de U voisines de V_1 On a pris en général :

$$V_1 = 100 \text{ kv. et } U = 100 \pm 10 \text{ kv. et } U = 100 \pm 20 \text{ kv.}$$

La valeur de p est proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe $f(U)$ au point $U = V_1$. En réalité cette courbe est voisine d'une droite, même pour de très grandes valeurs de Δf.

Par exemple pour la lentille (74) on a jusqu'à $\Delta f = 5f$.

V	f	Δf	Δu	$\frac{\Delta u}{\Delta f}$
100 115 122	0,27 1,42 1,95	1,15 1,68	15 22	13,0 13,1

Pour $\Delta U = V_1 - V_c$ étant le potentiel au centre on doit trouver $f = 0$ car les électrons s'arrêtent au centre de la lentille.

Donc $\Delta f / f_1 = 1$ et la valeur de p correspondante est $p_a = \frac{V_1}{V_1 - V_c}$.

Si on prend p_a comme valeur approximative de p, cela revient à prendre la pente de la corde AB au lieu de la pente de la tangente AT en A (fig. 20).

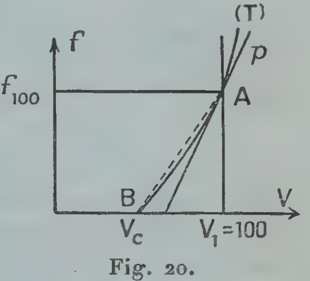


Fig. 20.

Effectivement cette approximation de p est en ordre de grandeur excellente. Nous donnons à titre d'exemple les valeurs de p calculées par les longs calculs d'itérations et celles approchées obtenues par la simple règle de trois précédente. On a :

δ_1 et δ_2 mm	$\delta_1 = 2$ $\delta_2 = 1$	$\delta_1 = 1,4$ $\delta_2 = 1$	$\delta_1 = 0,5$ $\delta_2 = 1$	$\delta_1 = 1,75$ $\delta_2 = 2,45$	$\delta_1 = 1,67$ $\delta_2 = 1,19$	$\delta_1 = 1,64$ $\delta_2 = 1,64$	$\delta_1 = 1,13$ $\delta_2 = 0,81$	$\delta_1 = 0,88$ $\delta_2 = 0,23$	$\delta_1 = 0,6$ $\delta_2 = 0,43$
P_1	2,81	4,55	13,82	4,43	3,90	4,41	5,58	8,56	9,15
P_a	2,76	4,40	16	4,20	3,75	4,20	6	8,35	10,5

On voit que sauf pour les grandes valeurs de p qui correspondent d'ailleurs à des valeurs de foyers inutilisables, l'accord est très bon. Cette règle empirique peut donc être précieuse et éviter de longs calculs.

Remarque II. — *Position de* F *et de* H *avec* k.

Il est intéressant d'étudier comment varie la position du foyer et du plan principal avec k (fig. 21).

Lorsque $k = V_1/U$ diminue $\overline{CF}$ croît et $\overline{CH}$ aussi.

Voici pour $V_1 = 100$ les diverses positions de F et de H pour la lentille 74 ($\delta_1 = \delta_2 = 0,3$ mm., $\sigma = 1,7$ mm.).

La lentille symétrique électrostatique de plus court foyer correspondant à une tension accélératrice des électrons U *donnée.*

Nous avons maintenant tous les éléments en mains pour résoudre un problème particulièrement intéressant de l'optique électronique : la réalisation de lentilles électrostatiques de très courts foyers.

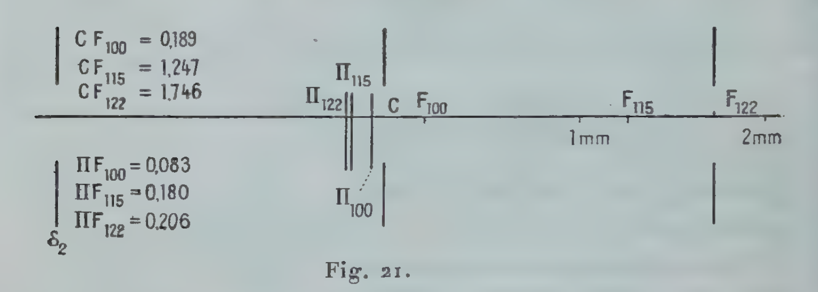


Fig. 21.

Nous avons vu par l'étude du graphique $f(\delta_1, \delta_2)$ que le plus court foyer utile pour $k = 1$ correspond à $\delta_2 \rightarrow 0$ et $f = 1{,}5\sigma$.

Les foyers plus courts, correspondant à des points tels que P à gauche de l'équifoyer $\varphi = 1{,}5\sigma$ sont tous dans le champ électrostatique. Mais il est possible de choisir une valeur de k convenable, c'est-à-dire de diminuer le potentiel V_1 du diaphragme, centre de la lentille (P), pour que le foyer sorte du champ et prenne la valeur minimum $1{,}5\sigma$ (fig. 22).

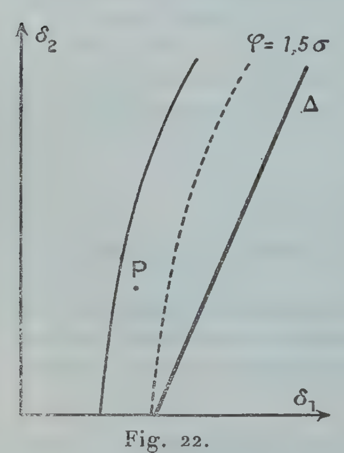


Fig. 22.

La tension d'accélération des électrons est généralement imposée par des considérations pratiques. Par exemple en microscopie électronique il est difficile de descendre au-dessous de U = 50 000 volts. Il faut en effet que le faisceau d'électrons traverse les préparations microscopiques sans donner de dispersion de vitesses trop considérable.

La tension étant fixée et la valeur de k étant déterminée d'après la position de (P) sur le graphique, on obtient $V_1 = U/k$. La connaissance de V_1 nous permet alors de déterminer la valeur minima de σ. Cette valeur minima est en effet la distance explosive limite qui doit exister entre le diaphragme central et les diaphragmes latéraux, distance qui ne dépend que de l'excellence du vide et de l'état des surfaces. On voit ainsi qu'en choisissant une lentille (P) correspondant à δ_1 et δ_2 très petits on obtient un foyer intérieur très

petit, d'où une grande valeur de k et une petite valeur pour V_1 et σ.

On est obligé d'employer une méthode de calcul pour estimer les effets divergents ou convergents des petites ouvertures.

Etude du cas limite.

$$\delta_1 \to 0 \qquad \delta_2 \to 0.$$

L'étude du cas limite $\delta_1 \to 0$, $\delta_2 \to 0$ est intéressante car elle peut se traiter de manière très simple théoriquement. Elle peut d'autre part avoir un gros intérêt pratique car nous verrons que l'emploi de très petits diaphragmes est une condition nécessaire de l'emploi, des objectifs électrostatiques en microscopie électronique.

Considérons le cas de trois plans portés aux potentiels 0,100, 0 et percés de trois trous très petits (fig. 23).

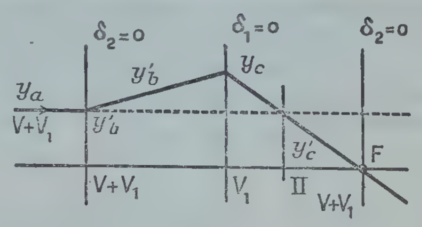


Fig. 23.

Nous représentons schématiquement le trajet d'un rayon tel que $y'_a = 0$. Le faisceau d'électrons est accéléré au potentiel $V + V_1$. Les électrodes latérales sont à la terre et l'électrode centrale au potentiel V_1. On sait que nos calculs supposent l'origine des potentiels à la cathode ce qui nous conduit pour les électrodes aux potentiels indiqués sur la figure ci-contre.

On a d'après la formule (8) (fig. 23) :

$$y'_b = \frac{y_a V'_b}{4(V + V_1)} \qquad \text{or} \qquad V'_b = \frac{V}{\sigma}$$

$$y'_b = \frac{y_a V}{4\sigma(V + V_1)}$$

$$y_c = \sigma y'_b + y_a = y_a \frac{5V + 4V_1}{4(V + V_1)}$$

$$y'_c = y'_b - \frac{y_c}{4V_1} 2V'_b$$

$$y'_c = -\frac{V y_a}{4\sigma(V + V_1)} \left[\frac{5V + 2V_1}{2V_1}\right]$$

on a ensuite :

$$y_d = y_c + \sigma y'_c = \frac{y_a}{4(V + V_1)} \left[\frac{8V_1^2 + 8VV_1 - 5V^2}{2V_1}\right].$$

Nous cherchons la valeur de V_1 telle que le foyer soit situé sur le second diaphragme (foyer utile de grandeur minima).

On doit avoir pour cela $y_a = 0$, c'est-à-dire :

$$8V_1^2 + 8VV_1 - 5V^2 = 0$$

ce qui a lieu pour :

$$V_1 = 0{,}41 V.$$

Dans ces conditions, on a :

$$f = -\frac{y_a}{y_c'} = \frac{4\sigma . 1{,}41}{100} \cdot \frac{82}{582} = 0{,}8\sigma.$$

Pour comparer utilement les distances focales de deux objectifs, il faut se placer dans des conditions semblables d'accélération du faisceau électronique au passage de l'objet, c'est-à-dire au foyer. Nous avons trouvé que pour $k = 1$ le plus court foyer était $f_2 = 1{,}5\sigma_2$ avec une accélération V_2 au passage de l'objet. Pour avoir la même accélération dans le cas de la lentille à petits trous il faut prendre V_1 au centre tel que :

$$V + V_1 = V_2$$

soit :

$$1{,}41 V = V_2.$$

On peut alors diminuer l'intervalle σ_2 et prendre σ tel que :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma} = \frac{V_2}{V} = 1{,}41 \qquad \sigma = \frac{\sigma_2}{1{,}41}.$$

Comme $f = 0{,}8\sigma$ et $f_2 = 1{,}5\sigma_2$, on a :

$$f = 0{,}38 f_2 = 0{,}57\sigma_2.$$

Donc le plus court foyer qu'il est possible d'obtenir avec une lentille électrostatique, en conservant une tension accélératrice des élec-

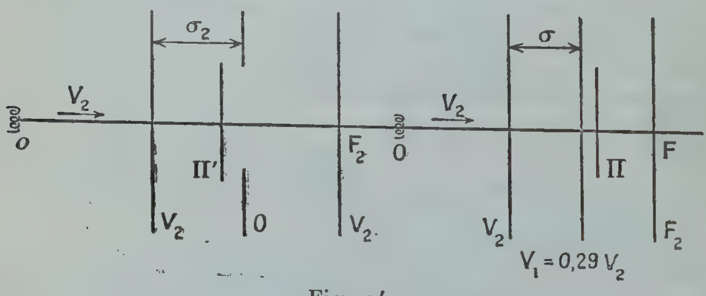


Fig. 24.

trons V_2 au foyer est $f = 0{,}57\sigma_2$, σ_2 étant la distance explosive correspondant à V_2, au lieu de $1{,}5$ quand on conserve $k = 1$ (fig. 24).

Lentilles à trois diaphragmes de forme plus complexe. — Jusqu'ici nous avons étudié systématiquement des lentilles symétriques à trois diaphragmes. L'épaisseur des diaphragmes a été choisie telle que pour une réalisation pratique de la lentille à court foyer (1 à 2 mm.), on ait $e = 0{,}2$ mm. Notre idée directrice étant d'étudier des lentilles à courts foyers on voit qu'il était normal de choisir e aussi petit que possible puisque c'est finalement la distance explosive $\sigma - e$ qui limite la distance focale. Néanmoins il est bon de montrer que cette simple étude d'un cas assez particulier nous donne directement des aperçus sur des lentilles beaucoup plus complexes. Pour cela nous allons raisonner sur un exemple.

Soit la lentille L_1. Cette lentille est aussi bien caractérisée par la fonction $V(x)$ et ses dérivées, c'est-à-dire par l'ensemble des courbes équipotentielles. Par commodité appelons $V_2 = 0$ et $V_1 = 100$ les

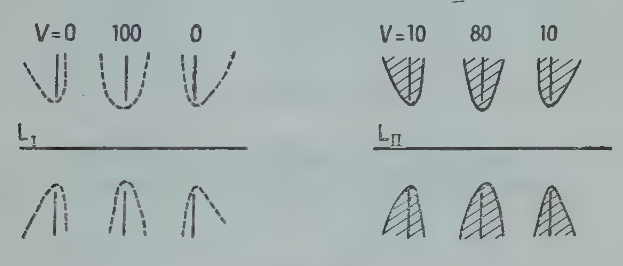


Fig. 25.

potentiels des diaphragmes latéraux et du diaphragme central (fig. 25). Si nous réalisons une lentille L_{II} telle que la forme des diaphragmes D_1 et D_2 corresponde aux équipotentielles $V_2 = 10$ et $V_1 = 80$ nous obtiendrons une lentille à électrodes épaisses ayant exactement les caractéristiques de la lentille initiale dont elle dérive puisque la distribution des potentiels reste la même. Il suffirait de prendre soin de porter les électrodes aux potentiels convenables $V_1 = 80$ et $V_2 = 10$.

De plus partant d'une valeur $k \neq 1$ pour la lentille L_I, on pourra aboutir à toute une série de lentilles L'_{II} ayant la forme de L_{II}, mais des propriétés optiques différentes.

Nous verrons en étudiant les aberrations de sphéricité quel peut être l'intérêt de cette remarque. Mais nous pouvons tout de suite en donner une application.

Influence de l'épaisseur de la lentille centrale sur les éléments du premier ordre des lentilles symétriques. — Pour des raisons de réalisations pratiques de modèles nous avons fait les expériences à la cuve rhéographique avec des lentilles de 25 mm. d'épaisseur. Ceci

correspond, pour des lentilles réelles fonctionnant à $\sigma > 1,7$ mm. à des épaisseurs inférieures à 0,2 mm.

Lorsque l'épaisseur de la lentille centrale est inférieure à $\sigma/10$ on peut admettre que l'influence de cette épaisseur est négligeable. D'ailleurs des épaisseurs plus faibles n'auraient aucun intérêt pratique, car d'une part elles seraient très difficiles à réaliser, d'autre part elles correspondent à des foyers et à des aberrations moins favorables pour l'objectif du microscope électronique.

Lorsque l'épaisseur e devient de l'ordre de $\sigma/3$ à σ son influence est importante et ne peut pas être négligée.

Il eût été fort long de refaire tout le travail de relevés de potentiels et de calculs pour toutes les valeurs de e, δ_1, δ_2, aussi avons-nous

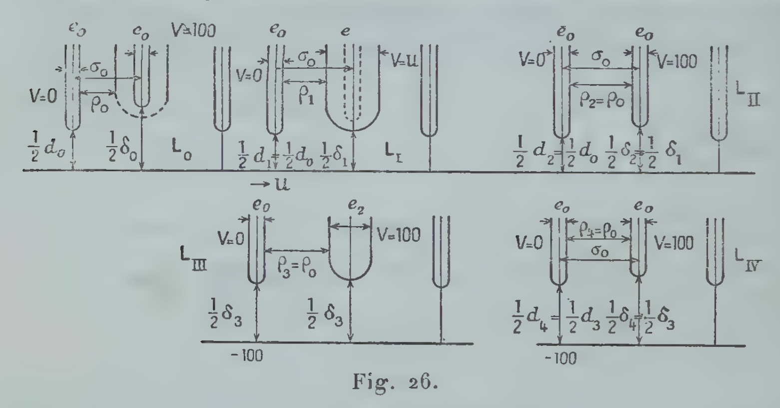


Fig. 26.

adopté la méthode suivante qui permet de se servir des résultats obtenus sur une seule lentille.

Considérons le tableau des cinq lentilles suivantes (fig. 26) :

Nous partons d'une lentille L_0 à électrodes minces ($e = e_0$) dont les caractéristiques figurent sur le tableau d'ensemble [12] et nous traçons ses équipotentielles (fig. 26 *bis*). F_0 est le foyer obtenu pour $k = 1$; σ_0 est la distance focale entre surfaces des électrodes.

Soit, tracé en pointillé, l'équipotentielle (U) portée au potentiel U, l'électrode centrale étant portée au potentiel 100.

Soit L_I une lentille déduite de L_0, ayant mêmes électrodes extérieures, mais où l'électrode centrale est remplacée par une électrode de forme (U). Son foyer F_I pour $k = 1$ sera le même que L_0 pour $k = 100/U$.

On a :

$$f_1 = f_0\left[1 + p\left(\frac{1}{k} - 1\right)\right]$$

et :

$$2\rho_1 + e_1 = 2\rho_0 + e_0$$

$\delta_1/2$ est la distance de (U) à l'axe.

Nous comparons L_I à L_{II} lentille mince de même δ_1. On obtient f_{II} par lecture sur le graphique.

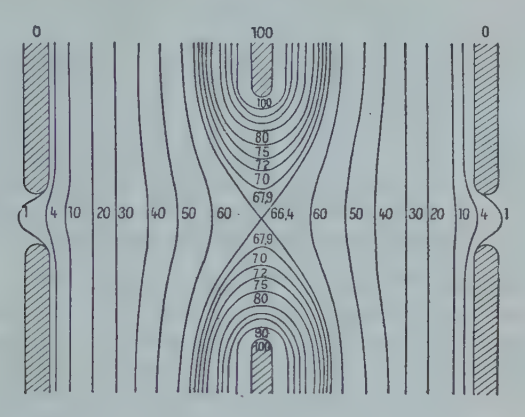


Fig. 26 *bis*.

Nous passons ensuite à L_{III}, déduite de L_I par homothétie et telle que $\rho_3 = \rho_0$. Il en résulte une valeur de δ_1, δ_3 telle que :

$$\frac{d_1}{d_3} = \frac{\delta_1}{\delta_3} = \frac{\rho_1}{\rho_3} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \qquad \delta_3 = \frac{\delta_1 \rho_0}{\rho_1} = \frac{\delta_1 \rho_0}{\rho_0 + \frac{e_0 - e_1}{2}}$$

et :

$$f_{III} = f_I \frac{\rho_0}{\rho_0 + \frac{e_0 - e_1}{2}}.$$

Nous comparons L_{III} à L_{IV} qui est la lentille mince $\delta_4 = \delta_3$; $\rho_4 = \rho_0$ dont nous lisons la distance focale sur le tableau [12].

En comparant L_{III} et L_{IV}, nous avons des lentilles de même δ, de même ρ (donc fonctionnant aux mêmes tensions limites).

Nous avons fait ce calcul pour une lentille réalisée au laboratoire :

$$\delta_0 = 1{,}85 \text{ mm.}; \quad d_0 = 0{,}47 \text{ mm.}; \quad \sigma_0 = 1{,}7 \text{ mm.};$$
$$e_0 = 0{,}19 \text{ mm.}; \quad p = 3.$$

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus avec :

$$U = 76,\ 80,\ 75,\ 72,\ 70,\ 67{,}8 \text{ kV}.$$

Les deux dernières valeurs sont peut-être sujettes à caution car on est très près des valeurs du potentiel au centre et la forme de la lentille s'écarte notablement des autres.

Variation de la distance focale avec l'épaisseur de la lentille centrale :

$$\delta_0 = 1{,}85 \text{ mm.}; \quad d_0 = 0{,}47 \text{ mm.}; \quad \sigma_0 = 1{,}7 \text{ mm.}; \quad p = 3.$$

δ_1	e_1	u	f_{I}	f_{II}	e_2	δ_2	f_{III}	f_{IV}
1,85	0,25	100	4	4	0,25			
1,69	0,387	90	2,80	3,54	0,40	1,785	3,15	3,80
1,59	0,48	86	2,32	3,20	0,52	1,73	2,52	3,65
1,39	0,65	80	1,60	2,70	0,75	1,61	1,85	3,30
1,262	0,73	77,5	1,30	2,30	0,875	1,51	1,55	3
1,135	0,81	75	1,	1,95	0,99	1,4	1,23	2,70
0,837	0,88	72	0,64	1,60	1,12	1,2	0,82	2,12
0,747	0,945	70	0,4	1,25	1,24	0,98	0,525	1,7
0,452	1	67,8	0,14	0,92	1,35	0,605	0,189	1

Nous avons tracé la courbe donnant le rapport $f_{\mathrm{IV}}/f_{\mathrm{III}}$ en fonction de e. On voit que l'influence de l'épaisseur peut devenir tout à fait notable lorsque e est de l'ordre de σ. En tout cas l'augmentation de e contribue à diminuer f à valeur de ρ égales. Bien entendu, à chaque valeur de e correspond une valeur δ différente. Pour obtenir l'ensemble des valeurs $f_{\mathrm{IV}}/f_{\mathrm{III}}(e, \delta)$ il faudrait faire un calcul analogue en partant de diverses lentilles à électrodes déterminées.

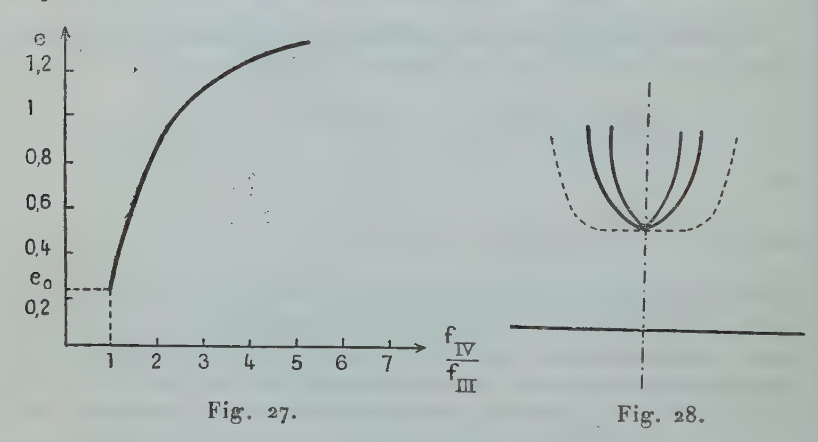


Fig. 27. Fig. 28.

Il faut bien noter que cela n'a de sens que tant que le rayon de courbure de la section de l'électrode centrale par un plan méridien est inférieure à $e/2$.

Pour des formes très aplaties, telles que (2) les résultats qui précèdent ne peuvent servir qu'à titre d'indications (fig. 28).

Le problème général des lentilles électrostatiques. — En choisissant *a priori* un certain type de lentille, nous avons calculé les éléments cardinaux de ces systèmes optiques et nous avons montré comment ces résultats pouvaient s'appliquer très immédiatement à

des systèmes beaucoup plus généraux. Une méthode parfaitement rationnelle consisterait à se donner *a priori* des éléments cardinaux, à chercher ensuite la fonction $V(x)$ permettant d'obtenir ces éléments, enfin, de la connaissance de $V(x)$ remonter à la détermination des surfaces de révolution déterminant la forme des électrodes E_1, E_2, ..., E_n et des potentiels V_1, V_2, ..., V_n auxquels il faut porter ces électrodes. Malheureusement l'application d'une telle méthode se heurte à des difficultés analytiques insurmontables. D'ailleurs si on réussissait à déterminer ces surfaces et leurs potentiels il est à craindre que la réalisation pratique des lentilles ainsi déterminées serait pratiquement impossible car la tenue des tensions entre électrodes exige des conditions de formes assez strictes. Il est donc naturel de partir de lentilles à trois électrodes ; les paramètres essentiels sont les diamè-

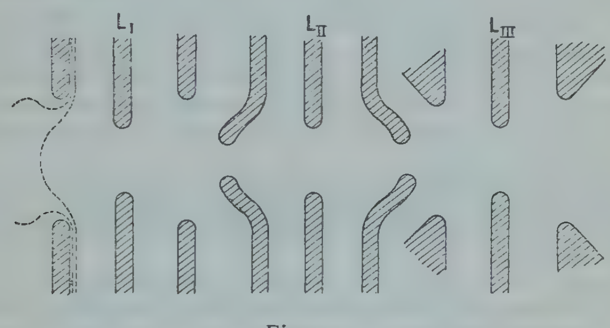


Fig. 29.

tres des trous et l'écartement des diaphragmes. La forme même des électrodes à une influence secondaire et lorsqu'on cherche à modifier la fonction $V(x)$ en agissant sur d'autres paramètres que ceux indiqués plus haut on n'est conduit qu'à de légères modifications. En particulier, pour l'obtention de foyers très courts [1], il est clair que l'épaisseur de l'électrode centrale devra être aussi faible que possible à cause du rôle joué par la distance explosive. La surface interne des électrodes latérales devra être plane. Quant à la surface externe de ces mêmes électrodes elle peut varier dans de légères limites comme on peut s'en assurer par les raisonnements du précédent paragraphe. Il est clair en effet que les lentilles L_I, L_{II}, L_{III}, par exemple, sont équivalentes (fig. 29). Il y a là un fait un peu surprenant *a priori*. En abordant l'étude des lentilles électrostatiques, on a l'impression d'avoir à sa disposition une infinité de paramètres puisqu'on agit sur la détermination des surfaces des électrodes. En réalité la relation

[1] Dans le cas limite δ_1 et $\delta_2 \to 0$.

$\Delta V = 0$ qui impose des conditions entre les dérivées partielles de $V(x, y)$ rend tous ces paramètres entièrement dépendants et finalement on est pris entre des limites assez étroites. Il semble que les paramètres en nombre fini, mais indépendants de l'optique lumineuse permettent de satisfaire beaucoup plus facilement à des conditions *a priori*. La valeur de cette remarque apparaîtra encore plus clairement dans l'étude des aberrations.

A. — *Effet de la relativité sur les éléments du premier ordre des systèmes optiques électrostatiques.*

On sait que la masse propre de l'électron est équivalente en énergie à $m_0c^2 = 500\,000$ électrons-volts. Or l'énergie cinétique des électrons dans un microscope électronique est couramment de 50 000 volts et peut atteindre 250 000 à 300 000 volts, c'est-à-dire l'ordre de grandeur de la masse propre de l'électron. Il faut donc s'attendre à un effet de relativité non négligeable et il est intéressant d'étudier sur un cas concret quelles modifications il faut apporter aux calculs classiques du précédent paragraphe.

On peut voir très facilement *a priori* dans quel sens la trajectoire va être modifiée. Reportons-nous pour cela aux relations établies au chapitre premier.

D'une part m_0, v_c, R_c sont la masse, la vitesse et le rayon de courbure de la trajectoire dans le cas classique, m, v_r ; R_r la valeur des mêmes éléments dans le cas relativiste, on a d'après les formules (6) et (7) du chapitre premier :

$$mv_r^2 = e\,\frac{V^2 + 2VV_0}{V + V_0}$$

$$m_0v_c^2 = 2eV$$

$$F_n = \frac{m_0v_c^2}{R_c} = \frac{mv_r^2}{R_r}$$

d'où :

$$\frac{R_r}{R_c} = \frac{mv_r^2}{m_0v_c^2} = \frac{e(V^2 + 2VV_0)}{(V + V_0)2eV} = \frac{1 + \frac{2V_0}{V}}{2 + 2\frac{V_0}{V}} < 1.$$

On a donc dans tous les cas :

$$R_r < R_c.$$

Nous donnons dans le tableau suivant quelques valeurs de R_r/R_c, pour le cas des électrons. On a ainsi très rapidement la correction qu'il faut apporter aux trajectoires classiques.

V kilovolts	30	50	75	100	200	300	500
$\frac{R_r}{R_c}$	0,971	0,954	0,934	0,916	0,857	0,812	0,750

Il en résulte que la courbure relativiste est toujours plus accentuée que la courbure classique et que les effets divergents et convergents, pris à part sont en réalité plus grands que ceux obtenus par le calcul classique comme l'indique la figure 30.

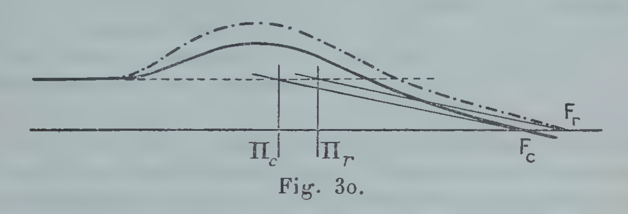


Fig. 30.

Malheureusement sur une lentille quelconque qui présente des portions divergentes et convergentes il est difficile de dire *a priori* quel sera le résultat final de l'effet de relativité.

B. — *Etude de l'effet de relativité sur un cas concret.*

Nous devons reprendre l'équation (7) du présent chapitre :

$$4Vy'' + 2V'y' + yV'' = \frac{2V^2}{V + V_0} y''. \tag{12}$$

Le second membre apparaît comme un terme correctif. Si Y est une solution de l'équation sans second membre (cas classique) on posera $y = Y + r$ d'où en portant y dans (11) :

$$4Vr'' + 2V'r' + rV'' = 2\frac{V^2}{V + V_0} y'' \# \frac{2V^2}{V + V_0} Y''.$$

Et en appliquant la méthode d'itération déjà indiquée, on a :

$$r'_x = \frac{1}{4\sqrt{V}} \int_a^x \left[\frac{-rV''}{\sqrt{V}} + \frac{2V^2Y''}{(V + V_0)\sqrt{V}}\right] dx.$$

On obtient finalement r_b et r'_b par une série d'intégrations convergentes. Nous avons fait un calcul complet pour la lentille suivante :

$\delta_1 = 1{,}5$ mm. $\delta_2 = 0{,}73$ mm. $\sigma = 1{,}7$ mm. $f = 2{,}65$ mm.

$\Delta f = 5{,}4.10^{-2}$ mm. $\Delta F = 6{,}1.10^{-2}$ mm.

$\Delta \Pi = 0{,}7.10^{-2}$ mm. $\frac{\Delta f}{f} = 2{,}04.10^{-2}$ mm.

On voit donc que le calcul relativiste (qui est le vrai) donne un foyer un peu plus grand que le calcul classique. Donc les foyers calculés par la méthode classique sont trop courts d'environ 2 o/o (pour 100 000 volts d'accélération). La position du plan principal est très peu modifiée.

Il est facile de voir ce qui en résulterait comme aberration si on alimentait le canon à électrons en courant alternatif comme certains expérimentateurs l'ont fait.

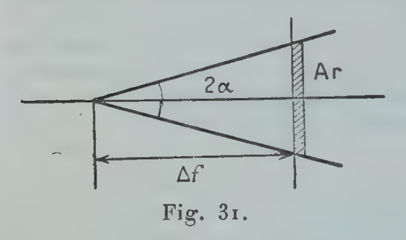


Fig. 31.

Si 2α est l'ouverture du faisceau issu du foyer la tache d'aberration due à la variation de la distance focale est $A_r = 2\alpha\Delta f$ si on néglige bien entendu toutes les autres causes d'aberrations (fig. 31).

Avec la lentille étudiée plus haut, et pour des ouvertures normalement utilisées en microscopie électronique, soit $2\alpha = 4.10^{-3}$ on obtient $A_r = 216$ mμ. On voit que cette aberration est considérable devant celle de diffraction et de sphéricité pour les mêmes ouvertures.

Au chapitre des aberrations nous serons conduit à examiner quelle stabilité de tension est nécessaire pour réduire cet effet de relativité à un ordre de grandeur convenable. Mais on voit dès maintenant que l'alimentation d'un microscope électrostatique en courant alternatif donne nécessairement des images floues.

Conclusion

L'étude des éléments du premier ordre d'une lentille électrostatique donnée se fait aisément à partir des relevés de potentiel à la cuve rhéographique. Le problème inverse, c'est-à-dire la réalisation d'une lentille de caractéristiques déterminées est difficile à résoudre. Il semble toutefois, que les systèmes centrés formés par la combinaison complexe de plusieurs lentilles ne présentent pas un grand intérêt pratique à cause de l'impossibilité de corriger les aberrations de sphéricité par ce procédé.

En pratique, on sera donc conduit à réaliser des lentilles à trois diaphragmes du type de celles que nous avons étudiées. Les résultats que nous indiquons seront donc utiles pour tout avant-projet de lentilles épaisses.

Les clichés ci-contre donnent des vues du banc d'optique que nous avons réalisé avec M. Claude Magnan au Collège de France. Ce banc d'optique qui peut constituer un véritable microscope électronique

reçoit un jeu de trois lentilles dont une équipée avec un porte-objet. Il est alimenté par un canon à électrons à 60 000 volts.

Nous avons réalisé un grand nombre de lentilles électrostatiques et les distances focales obtenues sont en excellent accord avec les calculs théoriques.

CHAPITRE III

Les aberrations des systèmes centrés électrostatiques.

Après avoir exposé au précédent chapitre les résultats des calculs relatifs aux éléments cardinaux du 1er ordre, nous allons maintenant passer à l'étude des aberrations, ou éléments du 3e ordre. On obtient l'expression formelle de ces aberrations en résolvant l'équation différentielle des trajectoires développée jusqu'au 3e ordre. Nous allons indiquer brièvement la méthode générale suivie par Scherzer [1] et Glaser [20]. Nous calculerons ensuite l'aberration de sphéricité pour les lentilles électrostatiques symétriques à trois électrodes. Une discussion de la valeur de cette aberration nous permettra de décider quelle est *a priori* la lentille qui toute chose égale d'ailleurs permettrait d'obtenir le meilleur pouvoir séparateur. Nous compléterons ces indications par le calcul de l'aberration chromatique.

A. — Calcul général des aberrations

α) *Cas des trajectoires planes.* — Equation des trajectoires planes limitées au 3e ordre.

Nous avons vu au chapitre II que la détermination des trajectoires planes est suffisante pour obtenir les éléments cardinaux du 1er ordre. Dans l'étude des aberrations, il est facile de montrer que les équations des trajectoires planes ne permettent d'obtenir que l'aberration de sphéricité. En effet, ce n'est que pour un point objet situé sur l'axe de révolution du système que toutes les trajectoires issues de ce point sont planes. Pour des points situés hors de l'axe, il est indispensable de calculer jusqu'au 3e ordre l'équation des trajectoires les plus générales. Nous en dirons quelques mots plus loin. Mais il est inutile de passer par l'intermédiaire d'un calcul assez long et compliqué pour atteindre l'expression de l'aberration de sphéricité qui est fondamentale dans cette étude.

Reportons-nous à l'équation (1) du chapitre II :

$$(1 + y'^2)(V'_x y' - V'_y) + 2V''_y = 0. \qquad (1)$$

Cette équation est rigoureuse si on prend $V(x, y)$, $V'_x(x, y)$, etc...

Substituons maintenant à $V(x, y)$ et à ses dérivées les développements en série en fonction de $V(x, o)$, $V'(x, o)$ ... limités au 3e ordre.

Nous obtenons aisément :

$$\left.\begin{aligned} o = & (4Vy'' + 2V'y' + V''y) \\ & + \left(\frac{1}{8} V^{IV}y^3 + \frac{1}{2} V'''y^2y' + V''y^2y'' + 4Vy'^2y''\right) \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Le premier crochet égalé à o donne l'équation (2) des trajectoires planes déjà obtenues (approximation de Gauss).

L'équation (2) donne les trajectoires planes à l'approximation du 3e ordre. Les expressions V, V′, etc., représentent maintenant $V(x, o)$ $V'(x, o)$, etc.

Signalons que le 2e crochet peut être mis sous diverses formes équivalentes au 3e ordre, obtenues en remplaçant y'' par son expression en fonction de y et y' tirés de la relation de Gauss :

$$4Vy'' + 2V'y' + V''y = o.$$

Nous avons choisi le développement le plus condensé, mais cette remarque est utile si on veut retrouver cette expression simple à partir de la formule générale de Scherzer que nous indiquons plus loin.

Calcul de l'aberration de sphéricité.

Soient A et B_0 deux points correspondants à l'approximation de Gauss (fig. 32) (trajectoire y_0). Soient B et (y) le point image et la trajectoire donnés par l'approximation du 3e ordre.

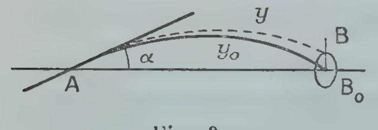


Fig. 32.

La solution est donnée par l'équation (3).

Posons $y = y_0 + q$ et substituons dans (2). Il vient en tenant compte de (3) et en négligeant les termes y^3, y'^3, y''^3 :

$$4Vq'' + 2V'q' + V''q + \left[\frac{1}{8} V^{IV}y_0^3 + \frac{1}{2} V'''y_0^2y_0' + V''y_0^2y'' + 4Vy_0'^2y_0''\right].$$

Le deuxième crochet est une fonction connue de x soit $F(x)$ et on peut écrire :

$$4Vq'' + 2V'q' + V''q = 4F_0(x) \quad (4)$$

donc pour calculer le terme d'aberration nous sommes conduits à résoudre l'équation (4) analogue à l'équation (3) de l'approximation de Gauss, mais avec un second membre.

Soient y_1 et y_2 deux solutions particulières de (3) telles que :

$$y_1 = 0 \qquad y_1' = 1$$
$$y_2 = 1 \qquad y_2' = 0.$$

Ce sont également deux solutions particulières de l'équation (4) sans second membre.

A l'aide de ces solutions on obtient aisément l'expression générale de $q(x)$:

$$q = \frac{y_1}{\sqrt{V_a}} \int_a^x \frac{y_2 F_0}{\sqrt{V}} dx - \frac{y_2}{\sqrt{V_a}} \int_a^x \frac{y_1 F_0}{\sqrt{V}} dx. \qquad (5)$$

La valeur de q dans le plan image nous donne le rayon de la circonférence qui limite la plage (B) correspondant au point objet A.

Mais au point B on a $y_1 = 0$ et $y_2 = G$; G étant le grossissement puisqu'en A $y_2 = 1$.

D'où l'expression de l'aberration :

$$q_B = -\frac{G}{\sqrt{V_a}} \int_a^b \frac{y_1 F_0}{\sqrt{V}} dx \qquad (6)$$

avec :

$$4F_0 = \frac{1}{8} V^{IV} y_0^3 + \frac{1}{2} V''' y_0^2 y_0' + V'' y_0^2 y'' + 4V y_0'^2 y_0''.$$

Mais nous pouvons nous servir uniquement de la solution y_1 en remarquant que puisque y_0 et y_1 sont des solutions de Gauss homothétiques on a :

$$y_0'(0) = \mathrm{tg}\,\alpha \qquad y_1'(0) = 1$$

d'où :

$$y_0(x) = y_1(x)\ \mathrm{tg}\,\alpha$$

et :

$$F_0 = (\mathrm{tg}\,\alpha)^3 F_1 \# \alpha^3 F_1.$$

Finalement l'expression de l'aberration de sphéricité est :

$$q_B = -\frac{G\alpha^3}{\sqrt{V_a}} \int_a^b \frac{y_1 F_1}{\sqrt{V}} dx. \qquad (7)$$

Dans cette expression (7) de l'aberration figure la fonction particulière y_1. Il peut être commode pour les calculs de ne conserver que F relative à une trajectoire y quelconque passant par A et B.

On a évidemment :

$$F = y_a'^3 . F_1$$
$$y = y_a' . y_1$$

d'où :

$$q_B = \frac{G\alpha^3}{y_a'^4 \sqrt{V_a}} \int_a^b \frac{yF}{\sqrt{V}} dx.$$

Cette expression qui donne la valeur de l'aberration de sphéricité dans le plan image, correspondante à un point du plan image permet d'atteindre le pouvoir séparateur dans le plan objet. En effet deux points objets A et A′ donnent deux surfaces images circulaires de rayon q_B. Ces surfaces seront distinctes si :

$$\overline{AA'} > \frac{2q_B}{G}.$$

L'expression :

$$q_A = \frac{q_B}{G} = \frac{\alpha^3}{y_a'^4\sqrt{V_a}} \int_a^b \frac{yF}{\sqrt{V}}\, dx = \alpha^3 S$$

peut être appelée l'aberration de sphéricité dans le plan objet et :

$$S = \frac{1}{y_a'^4\sqrt{V_a}} \int_a^b \frac{yF}{\sqrt{V}}\, dx \qquad (8)$$

la constante d'aberration sphérique.

C'est cette formule (8) qui nous servira pour le calcul pratique de l'aberration sphérique des lentilles électrostatiques.

Nous voyons que dans F figurent les dérivées de V jusqu'au 4e ordre. Il est commode pour le calcul pratique de l'aberration de transformer l'intégrale $\int_a^b \frac{yF}{\sqrt{V}}\, dx$ par une série d'intégrations par partie qui éliminent V''' et V^{IV}.

Finalement on obtient :

$$\int_a^b \frac{yF}{\sqrt{V}} = \int_a^b \frac{yH}{\sqrt{V}} \qquad \text{et} \qquad S = \frac{1}{y_a'^4\sqrt{V_a}} \int_a^b \frac{yH}{\sqrt{V}}\, dx \qquad (9)$$

avec :

$$H = \frac{1}{16V^3}\left[\frac{5}{4} y^3V^2V''^2 + \frac{5}{24} y^3V'^4 + \frac{14}{3} y^2y'VV'^3 - \frac{3}{2} yy'^2V'^2\right].$$

La discussion de l'expression H est très importante car il est naturel de chercher à l'annuler pour obtenir un système dépourvu d'aberration sphérique. Scherzer a eu le mérite de transformer cette expression en une somme de carré. Il obtient [19] aux notations près :

$$S = \frac{1}{y_a'^4\sqrt{V_a}} \int_a^b \sqrt{V}\left[\frac{5}{4}\left(\frac{V''}{V} + \frac{V'}{V}\frac{y'}{y} - \frac{V'^2}{V^2}\right)^2 + \frac{V'^2}{V^2}\left(\frac{y'}{y} + \frac{7}{8}\frac{V'}{V}\right)^2 + \frac{1}{64}\left(\frac{V'}{V}\right)^4\right] y^4.$$

Ce résultat est fondamental pour l'optique électronique. Bien que nous restions dans le domaine de l'électrostatique, remarquons qu'il serait vrai également pour tout système électromagnétique. En effet l'introduction du champ magnétique ne fait qu'ajouter à l'expression d'autres termes tous positifs.

Sans doute, chercherons-nous par un choix judicieux des lentilles, c'est-à-dire de la fonction V, à obtenir une valeur de H aussi faible

que possible, mais d'avance nous sommes certains de ne pas pouvoir obtenir des lentilles électroniques corrigées de l'aberration de sphéricité.

Pour diminuer cette aberration nous ne pourrons agir que sur α et nous serons conduits à des systèmes optiques de très faible ouverture. Nous verrons au chapitre IV comment l'emploi de petites ouvertures réagit sur l'aberration de diffraction et conduit à une limite globale du pouvoir séparateur.

Cette impossibilité d'annuler l'aberration de sphéricité a, *a priori*, un caractère un peu paradoxal. On est souvent tenté, en effet, d'assimiler un système d'optique électronique à un système d'optique de la lumière constitué par des lentilles d'indices et de formes convenables. L'analogie entre l'indice équivalent et les potentiels établie au premier chapitre conduit naturellement à ce mode de raisonnement.

Or en optique lumineuse, on sait construire des objectifs à grande ouverture corrigés de l'aberration de sphéricité du 3e ordre. Pourquoi ne peut-on pas transposer ce résultat en optique électronique ?

Je crois que, en dehors du calcul formel qui montre bien cette impossibilité on peut justifier ce résultat de la manière suivante :

L'analogie entre les deux optiques est quelque peu trompeuse. En effet, si nous nous donnons une fonction $V(x, o)$ qui caractérise un système électronique réel on peut imaginer un système lumineux à indice variable $n = k\sqrt{V}$, la réciproque n'est pas vraie. On ne peut pas à partir d'un système lumineux défini en général par un système de lentilles de courbures et d'indices donnés $n(x)$ remonter à un système électronique défini par $V = \frac{n^2 x}{k}$. En effet la fonction $V(x, o)$ n'est pas quelconque, mais doit satisfaire à la condition de Laplace $\Delta V = o$. Si $n(x)$ est quelconque et présente de plus des discontinuités caractéristiques de l'emploi des lentilles d'indices différents, comme c'est le cas pour les objectifs corrigés, la condition $\Delta V = o$ ne sera pas satisfaite.

On peut dire encore que, si en optique électronique, il existe bien un indice équivalent, il n'y a par contre rien d'analogue aux rayons de courbure des lentilles d'un système lumineux, qui sont des paramètres essentiels pour le calcul des aberrations.

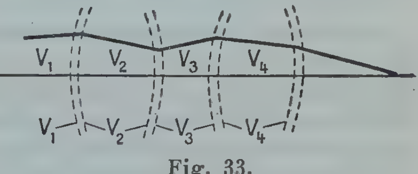


Fig. 33.

On a bien essayé d'imaginer des lentilles électroniques limitées par des doubles grilles très fines permettant des variations brusques de potentiels (fig. 33). D'où une analogie qui paraît parfaite avec les systèmes lumineux ; mais c'est là une illusion à laquelle il ne faut

pas s'arrêter, car pour tenir la tension, par exemple $V_2 - V_3$ entre deux grilles voisines il faut une distance finie (e), incomparable avec la surface de séparation de deux milieux d'indices différents.

De tels dispositifs ne pourraient être envisagés que pour des faisceaux de grandes dimensions devant e, mais ne permettent pas d'échapper à l'analyse de ce qui se passe dans l'épaisseur e.

Le tableau suivant illustre ce que nous venons de dire et montre bien la différence qu'il y a entre les deux optiques (fig. 34).

Nous devons rapprocher cette remarque de celle faite au chapitre II sur les éléments du premier ordre.

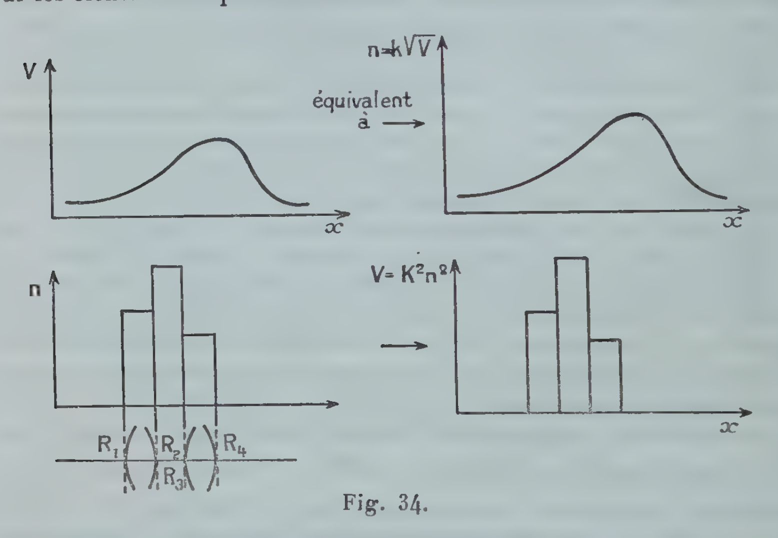


Fig. 34.

Nous avons déjà vu que, bien que nous ayons à notre disposition une fonction complète $V(x)$ à déterminer, il nous était beaucoup plus difficile de prédéterminer les éléments focaux des lentilles électroniques que dans le cas de l'optique lumineuse où nous ne pouvons agir que sur un nombre fini de paramètres.

β) *Cas des trajectoires gauches.* — Nous nous contenterons de dire quelques mots sur les équations des trajectoires gauches limitées au troisième ordre, car nous n'aurons pas besoin de ces résultats dans l'étude qui fait l'objet de cette thèse. L'étude théorique a été faite systématiquement par Glaser [20-21].

D'ailleurs si l'aberration sphérique donne lieu à quelques calculs pratiques à partir de la fonction V permettant une intégrale calculable pour σ, les autres aberrations, à notre connaissance n'ont jamais été pratiquement déterminées pour des systèmes centrés réels.

Peut-être faut-il en chercher la raison dans le fait qu'aucun système

ne permettant d'annuler l'aberration sphérique et les angles d'ouverture restant toujours extrêmement petits, il était inutile de chercher à calculer d'autres aberrations qui, en général, ne sont corrigées qu'après l'aberration sphérique.

Il est donc vraisemblable que, tout au moins pour le microscope électronique, l'étude du coma, de la courbure du champ, de l'astigmatisme, ne sera entreprise de manière pratique que lorsque les problèmes posés par l'aberration sphérique auront été parfaitement résolus.

B. — Calcul de l'aberration sphérique pour les lentilles symétriques a trois diaphragmes

Nous allons étudier maintenant en détail l'aberration sphérique des lentilles électrostatiques pour lesquelles nous avons donné plus haut les éléments cardinaux du premier ordre.

Reprenons l'équation (9) :

$$S = \frac{1}{y_a'^4\sqrt{V_a}} \int_a^b \frac{yH}{\sqrt{V}}\, dx$$

avec :

$$H = \frac{V}{16}\left[\frac{5}{4} y^3\left(\frac{V''}{V}\right)^2 + \frac{5}{24} y^3\left(\frac{V'}{V}\right)^4 + \frac{14}{3} y^2 y'\left(\frac{V'}{V}\right)^3 - \frac{3}{2} y y'^2\left(\frac{V'}{V}\right)^2\right].$$

$y(x)$ est une trajectoire quelconque de l'approximation de Gauss. Nous avons commencé par étudier l'influence de chaque terme de l'expression pour voir la contribution de chacun à l'intégrale générale.

Nous donnons pour quelques lentilles la valeur exacte des quatre intégrales en pour cent :

$$I_1 = \int_a^b \frac{5}{4} y^4\sqrt{V}\left(\frac{V''}{V}\right)^2 dx \qquad I_2 = \int_a^b \frac{5}{24} y^4\sqrt{V}\left(\frac{V'}{V}\right)^4 dx$$

$$I_3 = \int_a^b \frac{14}{3} y^3 y'\sqrt{V}\left(\frac{V'}{V}\right)^3 dx \qquad I_4 = \int_a^b -\frac{3}{2} y^2 y'^2\sqrt{V}\left(\frac{V'}{V}\right)^2 dx.$$

	I_1	I_2	I_3	I_4
Lentille n° 72 $\delta_1 = 1{,}4$ $\delta_2 = 0{,}7$	+ 97,13 o/o	+ 2,55 o/o	+ 2,34 o/o	— 2,03 o/o

Nous donnons également les courbes correspondant aux fonctions sous le signe somme. On voit sur ces exemples que l'intégrale I_1 est

prépondérante, que I_3 est positive et vaut environ $0{,}025 I_1$. Enfin que I_2 et I_4 sont de signe contraire et sont telles que $I_2 + I_4$ est inférieure à $0{,}01 I_1$.

En pratique, on pourra donc négliger I_3, I_2, I_4.

L'expression de l'aberration $q_A = \alpha^3 S$ dans le plan objet est donnée avec une approximation suffisante avec :

$$S = \frac{1}{y_a'^4 \sqrt{V_a}} \int_a^b \frac{5\sqrt{V} y^4}{4.16} \left(\frac{V''}{V} \right)^2 dx$$

$$S = \frac{5}{64 y_a'^4 \sqrt{V_a}} \int_a^b \left(\frac{V''}{V} \right)^2 \sqrt{V} y^4 dx$$

$$S = \frac{5 f^4}{\sqrt{V_a}.64} \int_a^b \left(\frac{V''}{V} \right)^2 \left(\frac{y}{y_b} \right)^4 \sqrt{V} dx.$$

Il est commode d'employer la grandeur sans dimension :

$$S_2 = \frac{S}{f} = \frac{5 f^3}{64.\sqrt{V^a}} \int_a^b \sqrt{V} \left(\frac{V''}{V} \right)^2 \left(\frac{y}{y_b} \right)^4 dx$$

qui ne dépend que des dispositions géométriques de la lentille et du rapport k.

Etude des lentilles épaisses. — Cette étude suppose un calcul complet des éléments d'intégration. Nous l'avons fait dans les mêmes conditions que le calcul des éléments du premier ordre. Nous don-

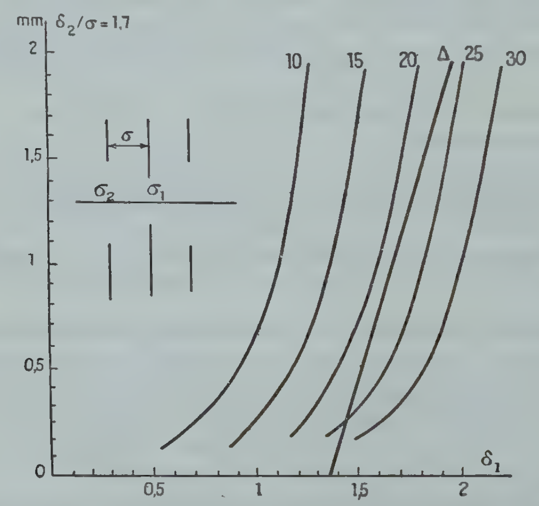


Fig. 35. — Lentilles électrostatiques formées de trois électrodes minces. Valeur de la constante d'aberration sphérique $S_2\left(\frac{\delta_1}{\sigma}, \frac{\delta_2}{\sigma}\right)$ en fonction de δ_1 et δ_2 pour $\sigma = 1{,}7$ mm.

nons l'ensemble des résultats sur une abaque où sont tracées les courbes $\delta_2\left(\frac{\delta_1}{\sigma}, \frac{\delta_2}{\sigma}\right)$ en fonction des éléments δ_1, δ_2 pour $\sigma = 1{,}7$ mm. Il faut simplement remarquer que S_2 étant sans dimension cette grandeur ne dépend que de $\frac{\delta_1}{\sigma}$ et $\frac{\delta_2}{\sigma}$ (fig. 35).

L'examen du graphique représentant les valeurs de S_2 montre que pour $\delta_2 > \frac{\sigma}{2}$ l'influence de δ_2 est faible. Au contraire pour des valeurs très petites de δ_2 cette influence peut être prépondérante. Pour cette raison nous avons réservé une étude particulière aux petits diaphragmes.

L'influence de δ_1 reste prépondérante comme pour les foyers. Il est notable de remarquer que pour tous les points figuratifs voisins de la droite Δ (qui est à la limite des objectifs utilisables) la valeur de S_2 reste à peu près constante. Il en résulte que si on emploie des lentilles de plus court foyer utilisable avec $k = 1$ le choix de δ_1 et δ_2 a une influence négligeable sur S_2.

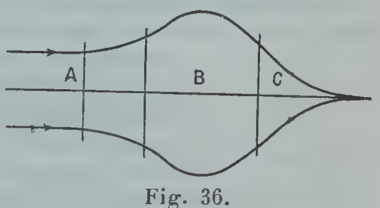


Fig. 36.

Remarque 1.

Il est intéressant de chercher quelle est la contribution des parties divergentes et convergentes d'une lentille épaisse dans l'expression de S_2 (fig. 36).

Nous donnons ci-dessous les résultats du calcul pour quelques cas qui correspondent à des valeurs quelconques de δ_1 et δ_2.

mm.	2,17	1,15	1,5	1,12	1,7	2	0,9	1,2	2,26	0,88	1,85	1,67
mm.	1,55	0,82	2,1	0,29	0,85	1	0,9	1,2	3,18	0,23	0,47	1,19
A o/o	6	1,9	1,9	4,8	5,6		2,2	2		4,2	8,7	3,5
B o/o	89,9	95,9	97,3	94,7	92,3		93,3	95		86,4	87	95
C o/o	4	2,2	0,8	0,6	2		4,6	3		9,4	4,3	1,5

Les contributions des portions A et C divergentes et B convergente sont données en pourcentage ($A + B + C = 100$).

On voit que dans tous les cas indiqués (où ne figurent pas de très petites valeurs de δ_2) la portion convergente donne le terme prépondérant de l'aberration (toujours supérieur à 85 o/o). On voit d'autre part que la contribution de la portion divergente d'entrée diminue avec δ_2, ce qui est tout à fait naturel car lorsque δ_2 diminue la valeur

de V″ au passage de l'électrode latérale croît. Mais ceci n'a qu'une valeur d'indication, car ce n'est que dans les cas extrêmes ($\delta_1 = \delta_2 = 0$) que l'on peut séparer l'influence des diaphragmes d'entrée et de sortie sur les éléments caractéristiques des lentilles.

Remarque II.

Pour des valeurs moyennes de δ_2, la constante S_2 varie comme f et il est parfois commode de se servir de la constante $S_3 = \frac{\sigma S_2}{f}$, sans dimension.

Cette constante est égale à 13 ± 5 o/o pour :

$$0{,}7 < \delta_1 < 2 \qquad 0{,}5 < \delta_2 < 1 \qquad \sigma = 1{,}7$$

δ_1, δ_2, σ étant exprimés en millimètres.

Aberration correspondant au passage d'une petite ouverture. — Nous devons dire quelques mots de l'aberration correspondant au passage de petits diaphragmes. Lorsque le diaphragme devient très petit et reste d'épaisseur infiniment mince on a une brusque variation de V′ qui passe de o à V'_a et V″ présente un point singulier $V'' = \infty$ au point $x = 0$ (fig. 37).

Fig. 37.

En fait l'épaisseur du diaphragme qui n'est pas inférieur à 1/10 de millimètre devient vite grande devant le diamètre du trou et à la limite on aurait plutôt un canal qu'un trou percé dans une feuille infiniment mince. Quoi qu'il en soit toutes les formes sont possibles entre ces extrêmes (fig. 38). Mais la forme de $V(x)$ sera toujours à peu

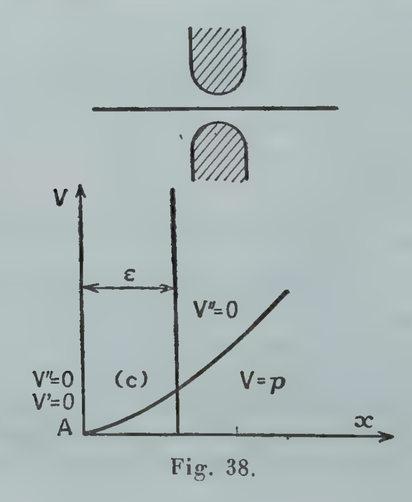


Fig. 38.

près la même. La courbe (C) qui représente V entre les points A et P où $V''=0$ sera de la forme :

$$V = V_a + V_a \varepsilon^{-4}(ax^4 + b\varepsilon x^3)$$
$$V'_x = V_a \varepsilon^{-4}(4ax^3 + 3b\varepsilon x^2)$$
$$V''_x = V_a \varepsilon^{-4}(12ax^2 + 6b\varepsilon x)$$

Les conditions :

$$V'(\varepsilon) = p$$

et :

$$V''(\varepsilon) = 0$$

entraînent :

$$2a\varepsilon^2 = -b\varepsilon^2 \qquad b = -2a$$
$$p = V\ \varepsilon^{-4}(4a\varepsilon^3 - 6a\varepsilon^3) = -2aV_a\varepsilon^{-1}$$

d'où finalement :

$$V'' = 6V_a\varepsilon^{-4}(2ax^2 - 2a\varepsilon x)$$
$$V'' = 6V_a\varepsilon^{-4}2a(x^2 - \varepsilon x)$$

ou :

$$V'' = -\frac{\varepsilon^{-4}\ 6V_a p\varepsilon}{V_a}(x^2 - \varepsilon x) = -6p\varepsilon^{-3}(x^2 - \varepsilon x).$$

L'expression de l'aberration sphérique donne avec $y = y_b$, $V = V_a$:

$$S_2 = \frac{5f^3}{64}\int_0^\varepsilon \left(\frac{V''}{V}\right)^2 dx = \frac{5f^3}{64V_a^2}\int_0^\varepsilon V''^2 dx$$
$$S_2 = \frac{5.36p^2\varepsilon^{-6}f^3}{64V_a^2}\int_0^\varepsilon (x^2 - \varepsilon x)^2 dx$$

or :

$$\int^\varepsilon (x^2 - \varepsilon x)^2 dx = \int_0^\varepsilon (x^4 - 2\varepsilon x^3 + \varepsilon^2 x^2)dx = \left[\frac{x^5}{5} - \frac{2\varepsilon x^4}{4} + \frac{\varepsilon^2 x^3}{3}\right]_0^\varepsilon$$
$$= \left[\frac{1}{5} - \frac{2}{4} + \frac{1}{3}\right]\varepsilon^5 = \left[\frac{17}{60}\right]\varepsilon^5$$

$$S_2 = \frac{5.36p^2f^3}{64V_a^2\varepsilon}\cdot\frac{17}{60} = \frac{5.17.6}{640}\ \frac{p^2f^3}{\varepsilon V_a^2}$$

or :

$$p \# \frac{V_a}{\sigma}$$

d'où :

$$S_2 \# \frac{5f^3}{\varepsilon\sigma^2}\ \frac{102}{640} = \frac{5\sigma^3 f_1^3}{\varepsilon\sigma^2}\ \frac{102}{640} = \frac{\sigma}{\varepsilon} f_1^3 \frac{102}{128}.$$

La contribution due à l'ouverture d'entrée est donc :

$$S_2^e = 0{,}8 \frac{\sigma}{\varepsilon} f_1^3.$$

Pour les plus petits foyers utiles où $f_1 \# 1$ on a :

$$S_2^e \# 0{,}8 \frac{\sigma}{\varepsilon}.$$

Si on admet que $\varepsilon \backsim \delta_2$, on a :

$$S_2^e = 0{,}8 \frac{\sigma}{\delta_2}.$$

Pratiquement pour un trou de 1/10 de millimètre et $\sigma = 1$ cm. on aurait :

$$S_2^e \# 80.$$

Si on rapproche ce chiffre de celui de 5/100 à 10/100 S_2 avec $S_2 \# 20$ pour les lentilles normalement utilisées, on voit qu'il est considérable. Ce résultat suppose que la forme du petit diaphragme correspond à celle indiquée ci-contre (fig. 39) où l'épaisseur reste de l'ordre de δ_2. On aboutit alors à une aberration infinie quand δ_2 tend vers 0.

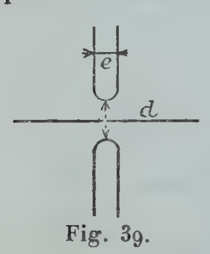


Fig. 39.

Si l'emploi de petits diaphragmes est utile à l'entrée même de la lentille, ou au centre, on peut très bien trouver des dispositions permettant d'éviter une aberration aussi prohibitive.

Considérons par exemple la lentille L_{II} dérivée de L_I où l'électrode centrale est remplacée par une électrode épaisse ayant la forme de l'équipotentielle V_c et portée à la tension U. Si la tension U des électrons est la même dans les deux cas, on réalise

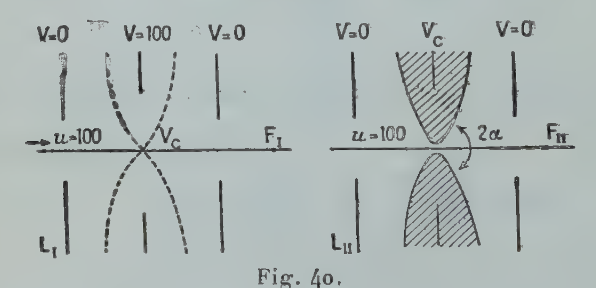


Fig. 40.

une lentille possédant un trou central aussi petit que l'on veut et ayant l'aberration de L_I (fig. 40).

On voit par l'étude des équipotentielles de ces systèmes de révolu-

tion que l'angle α est toujours égal à 54°44. Pratiquement on réalisera donc des lentilles à petits trous centraux en taillant des électrodes coniques d'ouvertures 54°44.

Une remarque du même ordre peut être faite pour les trous latéraux, comme il est indiqué ci-après (fig. 41).

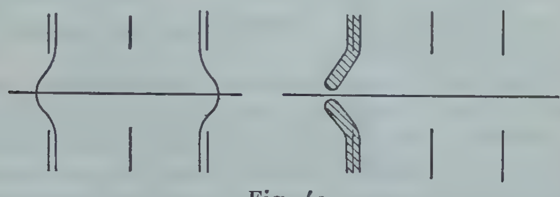


Fig. 41.

On reconnaît d'ailleurs là une forme d'électrode latérale employée par certains constructeurs étrangers.

Etude de la constante d'aberration S_2 *pour* $k \neq 1$. — Nous avons vu au chapitre précédent comment en agissant sur le facteur k on pouvait rendre utilisables des lentilles à très court foyer. Nous devons voir quel est le résultat d'une telle opération sur la constante d'aberration sphérique. Nous avons étudié cette influence de k dans quelques cas particuliers. Le calcul de l'aberration est un calcul assez long. Pour chaque valeur de k, il faut en effet obtenir la trajectoire y_k, dont la connaissance est indispensable pour avoir l'intégrale S_2.

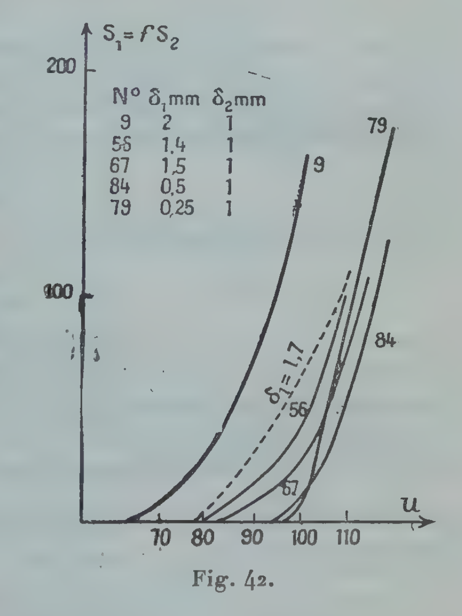


Fig. 42.

Sur le graphique ci-contre (fig. 42) nous indiquons $S_1 = f S_2$ pour des lentilles à $\sigma = 1,7$ mm. ;

a) pour 5 lentilles avec $\delta_2 = 1$ mm. et $\delta_1 = 0,24$; 0,50 ; 1 ; 1,4 ; 2 mm. On voit que sauf pour les petites valeurs de δ_1 les courbes ont des pentes sensiblement égales au voisinage de $U = 100$.

On a :

$$\frac{\Delta S_1}{\sigma} = 380 \frac{\Delta U}{V_1} ;$$

b) pour une lentille :

($\sigma = 1,7$ mm. $\delta_1 = 1,7$ mm. $\delta_2 = 2,4$ mm.).

On voit que l'influence de δ_2 modifie assez notablement la forme de la courbe (tracé en pointillé).

Ces résultats peuvent donner des indications très utiles pour savoir ce que devient le pouvoir séparateur d'un objectif lorsqu'on fait varier le foyer en modifiant la tension. Nous en verrons de plus une application dans l'étude des lentilles épaisses. Mais dès maintenant nous pouvons nous en servir pour résoudre le problème suivant : peut-il être avantageux au point de vue des aberrations d'utiliser des lentilles avec $k \neq 1$?

Aberration de sphéricité des lentilles d'électrodes centrales de diamètres différents, mais ramenées par une variation de K *au même foyer utilisable.* — Partant d'une série de lentilles de même

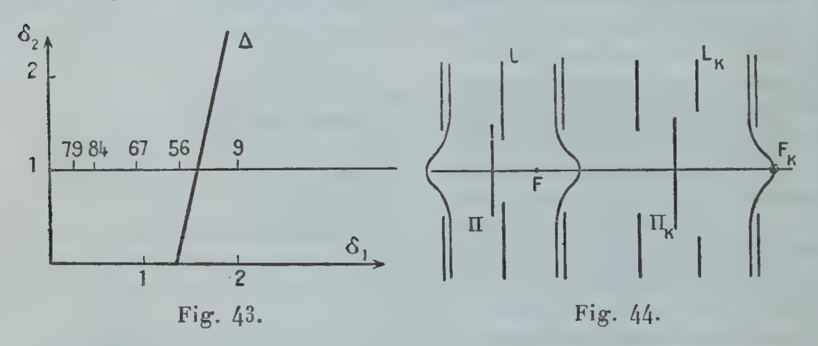


Fig. 43. Fig. 44.

δ_2 et σ et de δ_1 et k variables nous avons calculé la valeur de S_2 pour une commune valeur du foyer $f_k = f_\Delta$ correspondant au plus court foyer utilisable, l'objet étant au potentiel o (fig. 43 et 44).

Pour $\delta_2 = 1$ mm., $\sigma = 1,7$ mm. nous avons les résultats suivants : Ce qui nous donne le graphique suivant :

N° des lentilles $\delta_2 = 1$ mm.	79	84	67	56	$L_{k=1}$	9
δ_1 mm. . . .	0,26	0,5	1	1,4	1,59	2
k	0,80	0,85	0,51	0,97	1	
S_2	105	66	36	27	25	23

On voit que les lentilles à électrodes minces et à courts foyers utilisées avec une valeur de k permettant d'avoir un foyer à l'extérieur du champ, donnent une constante d'aberration S_2 moins favorable que les lentilles à grand foyer et avec $k < 1$, mais cette variation de S_2 est petite ; quand δ_1 varie de 1,4 à 2 mm. S_2 varie de 24 à 20 (fig. 45).

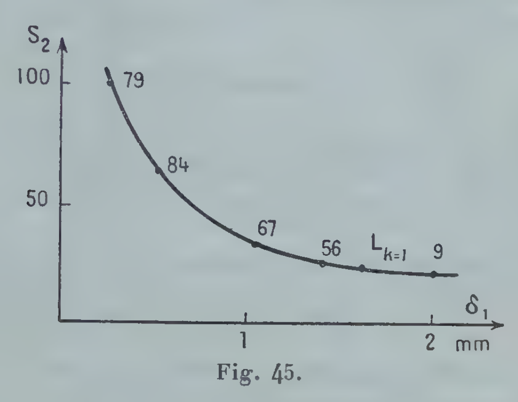


Fig. 45.

Notons que ces résultats sont valables pour fS_2 puisque nous avons toujours $f_k = f_\Delta$. Nous verrons au dernier chapitre que le pouvoir séparateur est lié à fS_2 ; nous pouvons donc dire dès maintenant que le pouvoir séparateur dépendra peu de δ_1, si on emploie la lentille dans les conditions telles que $f_k = f_\Delta$.

Influence de l'épaisseur de la lentille centrale sur la constante d'aberration sphérique. — Nous avons vu au chapitre II que l'épaisseur de la lentille centrale a une influence notable sur la valeur du foyer. Comme toutes choses égales d'ailleurs (V, V′, V″), la constante d'aberration S_2 est proportionnelle à f^3, on doit s'attendre à une variation de la constante S_2 avec e.

Nous allons faire cette étude par le même procédé que celui qui nous a servi au chapitre II, en considérant les lentilles L_0, L_I, L_{II}, L_{III}, L_{IV}. Les constantes d'aberration S_2^I et S_2^{III} des lentilles (I) et (III) sont obtenues par lecture directe sur la courbe $S_2 = f(U)$ que nous reproduisons ci-dessous (fig. 46), courbe obtenue expérimentalement pour la lentille L_0 ($\sigma = 1{,}7$ mm., $\delta_1 = 1{,}85$ mm., $\delta_2 = 0{,}47$ mm.).

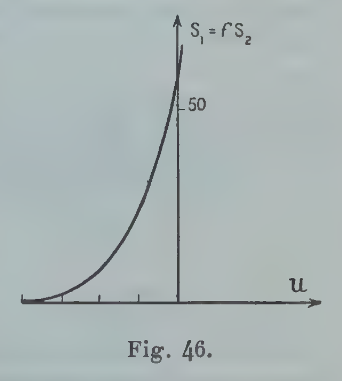


Fig. 46.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-contre. On voit en comparant les valeurs S_2^{III} et S_2^{IV} des lentilles L_{III} et L_{IV} qui ne diffèrent que par l'épaisseur de l'électrode centrale, que le gain sur l'aberration peut être très sensible pour $e > e_0$ (fig. 47).

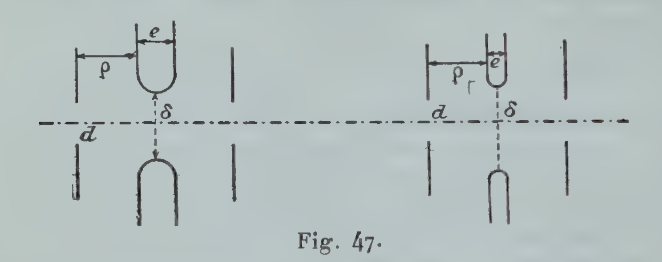


Fig. 47.

δ. . . .	1,78	1,73	1,61	1,51	1,4
e. . . .	0,40	0,52	0,754	0,87	0,99
δ_2^{III} . . .	52,5	32,5	15	84	7
δ_2^{IV} . . .	110	98,5	81	66	58

Mais pour faire une analyse vraiment correcte du gain obtenu sur l'aberration par l'augmentation de l'épaisseur il faudra se placer aux conditions d'emploi du foyer minimum utile.

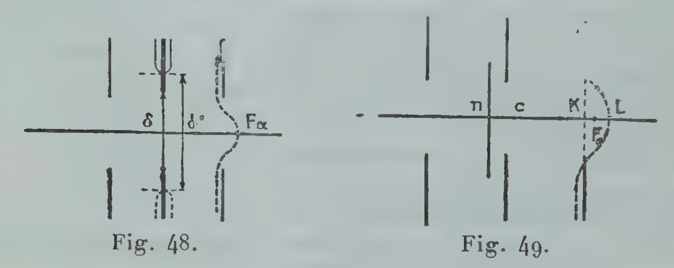


Fig. 48. Fig. 49.

Nous ferons le raisonnement suivant. Partons d'une lentille $(\alpha)(e_0, \delta)$ dont le foyer F_α est à la limite du champ (fig. 48). Si nous augmentons δ en δ′ la distance focale augmente, mais en choisissant $e > e_0$ on

peut trouver une valeur de e telle que le foyer soit encore à la limite du champ. On calculera alors la constante d'aberration correspondante S_L.

Nous avons fait le calcul à partir des éléments obtenus plus haut. Il faut bien remarquer que c'est la *position* du foyer qui compte et qu'il est indispensable de connaître la position du plan principal. Nous calculons CΠ par la formule :

$$C\Pi = 0{,}06 \frac{\delta_1 \sigma}{\delta_2 + e}$$

d'où $(CF)_I$ pour L_I et $(CF)_{III}$ pour L_{III}. Nous plaçons les foyers F_0 et F_e (fig. 49) correspondant aux lentilles (III) et (IV) et nous extrapolons pour trouver la valeur e_m telle que le foyer soit en L et ensuite la valeur S_m. Les résultats sont indiqués sur le tableau ci-dessous. On voit ainsi que l'on obtient un gain notable sur l'aberration en augmentant à la fois l'épaisseur et le diamètre de l'électrode centrale. Le gain obtenu est de l'ordre de 1,15 sur S_1.

δ . . .	1,78	1,73	1,61	1,51	1,40
ε_m . . .	0,51	0,50	0,48	0,36	0,25
S_m . . .	50	51	54	56	58
V_c . . .	78	78,3	78,1	78	77,8

On peut se demander s'il y a intérêt à augmenter encore l'épaisseur de l'électrode centrale. Pour cela nous avons fait une mesure directe à la cuve avec une véritable électrode épaisse d'épaisseur $e = 3e_0$. En conservant la même valeur de ρ et du diamètre de l'électrode centrale on trouve $S_1 = 53$, c'est-à-dire une légère augmentation de S_1. L'aberration est minima pour $e \# 2e_0$.

Remarque I.

La méthode précédente illustre de manière intéressante comment on peut faire des raisonnements simples à partir des surfaces équipotentielles sans être obligé de refaire des relevés et des calculs.

Remarque II.

Traçons sur un graphique le dessin (fig. 50) des électrodes centrales où nous avons fait varier (e) et (δ) pour obtenir les conditions minima, ainsi que les équipotentielles correspondantes passant par le centre de la lentille qui sont toutes tangentes à la droite d faisant un angle de 54°4 avec l'axe optique. Pour la lentille d'aberration minima l'équipotentielle V_c tend à se confondre avec d. De plus pour ces diverses lentilles les valeurs de V_c sont très voisines les unes des autres.

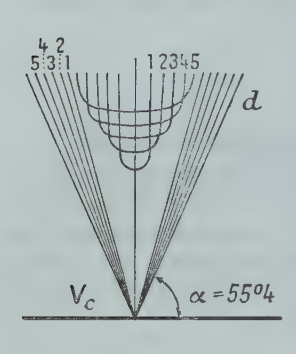


Fig. 50.

Calcul de l'aberration chromatique dite de relativité. — Nous avons remarqué au chapitre II que si les propriétés d'homogénéité relativement à V, V′, V″ de l'équation classique des trajectoires :

$$4Vy'' + 2V'y' + yV'' = 0 \qquad (10)$$

entraîne l'invariance des éléments cardinaux par rapport aux tensions ce résultat n'est plus valable en dynamique relativiste.

L'équation (10) doit être remplacée par l'équation (11) :

$$4Vy'' + 2V'y' + yV'' = \frac{2V^2}{V + V_0}\, y''. \qquad (11)$$

Si nous changeons V en kV, y prendra la valeur $(y + a)$ et par suite l'équation (11) devient :

$$4V(y'' + a'') + 2V'(y' + a') + (y + a)V = \frac{2V^2}{V + \frac{V_0}{k}}\,(y'' + a'') \qquad (12)$$

qui combinée avec (11) donne :

$$4Va'' + 2V'a' + aV'' = 2V^2\left[\frac{1}{V + \frac{V_0}{k}} - \frac{1}{V + V_0}\right]y'' \qquad (13)$$

en négligeant a'' devant y''.

Le second membre est une fonction connue de x et on obtient a en intégrant l'équation (13) par approximations successives.

On sait qu'il est possible d'utiliser les lentilles électrostatiques en courant alternatif. Voyons quelle aberration va résulter de cet emploi

pour un faisceau électronique de 100 000 volts. Dans ce cas on a $k = 0$ d'où $\frac{1}{V_0 + \frac{V_0}{k}} = 0$ et l'équation (13) se réduit à :

$$4Va'' + 2V'a' + aV'' = \frac{2V^2}{V + V_0} y''$$

c'est-à-dire à l'équation (12) du chapitre II. On a vu que l'intégration de cette équation dans le cas d'une lentille de : $f = 2{,}65$ mm.

$$(\delta_1 = 1{,}5 \text{ mm.}; \quad \delta_2 = 0{,}73 \text{ mm.}; \quad 2\alpha = 4.10^{-3}; \quad \sigma = 1{,}7 \text{ mm.})$$

nous conduit à une valeur de 216 mμ qui est précisément l'aberration cherchée. Ceci suffit à expliquer pourquoi les images obtenues en courant alternatif sont beaucoup moins nettes que celles obtenues en courant continu.

Nous avons fait également un calcul pratique pour une lentille excitée à 100 000 volts et avec un k correspondant à une stabilité de 1/100. La résolution de l'équation (13) nous donne alors :

$$a'_x = \frac{1}{4\sqrt{V}} \int_a^x \left[\frac{-aV''}{\sqrt{V}} + \frac{2V^2y''}{(V + V_0)\sqrt{V}} - \frac{2V^2y''}{V + \frac{V_0}{k}\sqrt{V}} \right] dx.$$

La tache dans le plan focal provoquée par cette aberration est un disque de quelques mμ de diamètre en moyenne. Cette aberration est donc du même ordre de grandeur que l'aberration théorique de sphéricité et de diffraction, que nous obtiendrons au chapitre IV. Elle serait encore plus importante pour des stabilités en tension inférieure à 1/100 ou pour des tensions d'accélération plus grandes que 100 000 volts. Ceci montre d'une manière très nette que même dans le cas des systèmes électrostatiques on ne peut pas se passer d'une bonne stabilisation de tension.

Pour les valeurs de k très voisines de 1, on posera $\frac{1}{k} = 1 + \varepsilon$ et l'expression de a'_x devient :

$$a'_x = \frac{1}{4\sqrt{V}} \int_a^x \left[-\frac{aV''}{\sqrt{V}} + \frac{2\varepsilon V_0 V^2 y''}{(V + V_0)^2\sqrt{V}} \right] dx \qquad (13\ bis)$$

avec $\varepsilon = 1/100$ et pour la lentille suivante :

$$\delta_1 = 1{,}5 \text{ mm.} \quad \delta_2 = 0{,}73 \text{ mm.} \quad \sigma = 1{,}7 \text{ mm.} \quad f = 2{,}65 \text{ mm.}$$

on obtient l'expression correcte de a' en deux intégrations ; d'où l'expression de l'aberration pour une ouverture 2α :

$$a_r = 1{,}08.10^{-3}.2\alpha \text{ mm.}$$

Pour $2\alpha = 4.10^{-3}$ qui est l'ordre de grandeur pratique permettant d'égaler les aberrations de diffraction et de sphéricité, on obtient :

$$a_r = 4{,}32 . 10^{-6} \text{ mm.}$$

Il est aisé de voir que a_r est proportionnel à ε à cause du caractère linéaire en a et ε de l'équation (13 *bis*). On écrira donc à condition que ε reste petit :

$$a_r = 0{,}108 . 2\alpha\varepsilon.$$

Remarque. — L'emploi de protons permet de réduire considérablement cette aberration car on a $V_0 = 920\,000$ kv. au lieu de 500 kv., ce qui donne en négligeant V devant V_0.

a_r (protons) $\# \; 5{,}35 . 2\alpha\varepsilon . 10^{-5}$ mm. pour la lentille considérée plus haut.

Calcul de l'aberration chromatique proprement dite. — Si nous supposons la tension bien stabilisée pour que l'influence de l'effet de relativité soit négligeable, il reste encore une autre cause d'aberration chromatique due au spectre d'énergie des électrons issus de l'objet.

En effet d'une part les électrons issus de la cathode présentent des variations d'énergie de quelques dixièmes de volt, d'autre part à la traversée de l'objet, le faisceau électronique subit une perte d'énergie qui varie de 0 à quelques dizaines de volts.

Il faut étudier l'influence de ces variations brusques lorsque le potentiel de l'électrode central reste fixe. C'est un problème absolument analogue à celui que nous avons traité au chapitre II quand nous avons cherché à exprimer l'influence de la variation du potentiel de l'électrode centrale sur la distance focale. Nous avons posé alors $V_1 = k\text{U}$, V_1 étant la tension de la lentille centrale et U la tension d'accélération du faisceau. Nous avons établi la formule (14) :

$$f_k = f_1\left[1 + p\left(\frac{1}{k} - 1\right)\right]. \qquad (14)$$

Si nous considérons des variations ΔU de la tension d'accélération, la tension de la lentille centrale restant U, l'expression :

$$V_1 = k\text{U}$$

devient :

$$\text{U} = k(\text{U} + \Delta\text{U})$$

d'où :

$$\Delta\text{U} = \text{U}\left(\frac{1}{k} - 1\right).$$

La formule (14) devient :

$$f_{\Delta \text{U}} = f_0\left(1 + p\,\frac{\Delta\text{U}}{\text{U}}\right)$$

d'où la variation de foyer correspondant à ΔU :

$$\frac{\Delta f}{f} = p \frac{\Delta U}{U} .$$

Il est commode d'évaluer l'aberration qui correspond à une variation Δf du foyer. Un point à l'infini au lieu de converger en F donne une tache de diamètre $2\Delta f . \alpha$ pour des rayons inclinés de α sur l'axe optique. L'expression de l'aberration chromatique est donc :

$$A_c = 2\Delta f . \alpha = 2pf \frac{\Delta U}{U} \alpha .$$

C'est donc les valeurs de p calculées au chapitre précédent qui donnent la mesure de l'aberration chromatique.

Ordre de grandeur de l'aberration chromatique. — Prenons pour fixer les idées une ouverture $2\alpha = 1/100$ de radian :

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{100\,000} = 10^{-5} \qquad \text{et} \qquad pf \# 10 \text{ mm.}$$

il vient :

$$A_c = 10 . 10^{-5} . 10^{-2} = 10^{-6} = 1 \text{ m}\mu .$$

Il en résulte qu'il est très avantageux de pouvoir combiner des appareils fonctionnant sous des tensions de plus en plus grandes pour diminuer le facteur $\frac{\Delta U}{U}$.

Ceci justifie en partie cette course aux hautes tensions à laquelle nous assistons actuellement en optique électronique.

CONCLUSION

En abordant l'étude des aberrations des lentilles électroniques, on a l'impression d'avoir à sa disposition de nombreux paramètres et il semble tentant de chercher à réaliser la lentille d'aberration minima.

En réalité la constante d'aberration sphérique S_2 reste positive et, pour les lentilles à trois électrodes de dimensions quelconques sa valeur est toujours la même si on emploie toujours le plus petit foyer utile.

L'amélioration est moins à chercher dans la forme spécialement étudiée des électrodes que dans l'emploi de surfaces permettant de réaliser la distance explosive minima.

Il y a là une circonstance très spéciale à l'optique des lentilles électroniques. Cette impossibilité dans laquelle on est d'agir sur chaque paramètre de manière indépendante conduit finalement à une aberration qui limite théoriquement le pouvoir séparateur. Une nouvelle solution de l'objectif du microscope électronique sera peut-être trouvée dans l'emploi du miroir électronique. Il existe des travaux récents de Henneberg et Rechnagel sur ce problème.

L'emploi de miroir à constante d'aberration négative qui peuvent se combiner aux lentilles à constante d'aberration positive, permettra peut-être de faire progresser ce problème très important. Il est à craindre cependant que le passage d'électrons dans une zone de vitesse pratiquement nulle entraîne des aberrations d'un autre ordre. Les résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici avec les miroirs sont inférieurs à ceux obtenus par transmission directe.

CHAPITRE IV

Le pouvoir séparateur de l'objectif électrostatique et le microscope à protons.

A. — Le pouvoir séparateur du microscope électronique électrostatique

Dans les précédents chapitres nous avons calculé les éléments cardinaux des lentilles électrostatiques à partir des équations de la dynamique du point et sans faire intervenir la notion d'ondes associées aux corpuscules.

La seule présence de l'aberration de sphéricité, nous a conduit pour des ouvertures de l'ordre de 1/100 à des pouvoirs séparateurs de l'ordre de quelques mμ bien supérieurs à ceux des meilleurs microscopes lumineux. Mais l'emploi nécessaire de ces très petites ouvertures va donner aux aberrations de diffraction une importance prépondérante. Cela nous conduira à déterminer une ouverture optima et à calculer l'ordre de grandeur de la limite du pouvoir séparateur théorique du microscope électronique. Nous verrons que seul l'emploi des protons permet de reculer cette limite d'une manière notable.

Expression de l'aberration de diffraction. — L'expression classique de la longueur d'onde associée :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

donnée par M. Louis de Broglie est rigoureuse en mécanique relativiste. Nous avons vu au premier chapitre, que, en prenant la cathode comme origine des potentiels on a :

$$mv^2 = \frac{e^2}{c^2}(V^2 + 2VV_0) \qquad \text{avec} \qquad m_0c^2 = eV_0$$

d'où :

$$\lambda_r = \frac{hc}{e\sqrt{V^2 + 2VV_0}}.$$

Dans le cas où V est petit devant $V_0 = 500\,000$ volts on peut écrire :

$$\lambda_c = \frac{hc}{e\sqrt{V_0}\,\sqrt{2V}}.$$

L'emploi de λ_c fait commettre une erreur facile à évaluer. On a en effet :

$$\lambda_c = \lambda_r \sqrt{\frac{V}{2V_0} + 1}.$$

Par exemple :

à 100 000 volts : $\lambda_c = 1{,}05\ \lambda_r$

à 250 000 volts : $\lambda_c = 1{,}12\ \lambda_r$.

Donc pour les calculs du microscope électronique nous pouvons prendre en première approximation la valeur λ_c qui est en unités pratiques (V en volts, λ en mμ) :

$$\lambda_c = \frac{1{,}22\ \mathrm{m}\mu}{\sqrt{V}}.$$

Pour 100 000 volts on a : $\lambda_c = 0{,}35 . 10^{-2}$ mμ.

On aurait donc à 100 000 volts s'il était possible d'employer de grandes ouvertures comme en optique lumineuse un pouvoir séparateur considérable.

Mais comme nous l'avons vu, l'aberration de sphéricité nous conduit à employer des ouvertures très faibles, inférieures au 1/100 pour atteindre un pouvoir séparateur de l'ordre du mμ. L'ouverture va donc jouer un rôle considérable pour la diffraction.

Le rayon de la tache de diffraction circulaire donnée par un objet, divisé par le grossissement ou aberration de diffraction ramenée au plan objet est donnée par l'expression :

$$a_\alpha = \frac{0{,}61\lambda}{\sin\alpha}.$$

Comme l'ouverture numérique 2α est toujours petite, on peut écrire :

$$a_\alpha = \frac{0{,}61\lambda}{\alpha}.$$

Or, nous avons trouvé pour l'aberration sphérique l'expression :

$$a_S = S\alpha^3$$

et il se trouve que pour des tensions d'accélération de l'ordre de 100 000 volts et des valeurs de α de l'ordre de 1/100 a_S et α_α sont du même ordre de grandeur et varient en sens inverse. Il faut donc chercher les valeurs des paramètres qui donnent le meilleur pouvoir séparateur. Le raisonnement le plus simple, indiqué par Rebsch (12)

consiste à admettre que $A = a_\alpha + a_S$. Cette manière de voir est certainement un peu grossière, mais elle donne simplement une évaluation commode de l'ouverture optima.

Expression de l'ouverture optima et du meilleur pouvoir séparateur dans l'hypothèse où $A = a_\alpha + a_S$ *et dans le cas où le type de la lentille, sa distance focale et la longueur d'onde employée sont déterminés.* — On a :

$$A = a_\alpha + a_S = \frac{0{,}61\lambda}{\alpha} + S_2 f \alpha^3.$$

La condition $\frac{dA}{d\alpha} = 0$ donne immédiatement :

$$\frac{0{,}61\lambda}{\alpha^2} = 3\alpha^2 f S_2$$

d'où :

$$\alpha_m = 0{,}67 \sqrt[4]{\frac{\lambda}{f S_2}}$$

ce qui donne l'aberration minima :

$$A_m = 1{,}2\lambda \sqrt[4]{\frac{f S_2}{\lambda}}. \qquad (1)$$

On voit qu'on obtiendra l'aberration minima en prenant un type de lentille tel que S_2 est le plus petit possible, S_2 est un nombre sans dimension qui ne dépend que de la forme de la lentille. S_2 étant choisi, on prendra f aussi petit que possible, f est alors limité par la distance explosive qui entraîne une limite inférieure pour σ comme nous l'avons établi au chapitre II. Bien entendu, ce raisonnement suppose que l'on peut réaliser α_m pratiquement.

Prenons par exemple le cas pratique suivant :

$$V = 40\,000 \text{ volts} \qquad \lambda = 0{,}61 . 10^{-2} \text{ m}\mu$$
$$S_2 = 18 \qquad f = 2{,}5 \text{ mm.}$$

on a :

$$\alpha_m = 2{,}29 . 10^{-3} \qquad A_m = 2{,}22 \text{ m}\mu$$

mais ceci conduit à un diaphragme de diamètre :

$$D = 2\alpha f = 1{,}15 . 10^{-2} \text{ mm.}$$

La construction de très petits diaphragmes, de diamètre inférieur à 1/100 de millimètre est très délicate. Comme D décroît comme f, il n'est peut-être pas tout à fait correct de dire que f doit être pris le plus petit possible. On arrive à une expression erronée pour A_m si D n'est pas réalisable. Nous allons donner une autre expression du pouvoir séparateur qui peut être utile.

Expression du foyer optimum et du meilleur pouvoir séparateur dans l'hypothèse où $A = a_\alpha + a_S$ *et dans le cas où le diamètre du diaphragme* D *et les grandeurs* S_2 *et* λ *sont données.* — Nous prendrons f comme variable.

On a :

$$A = \frac{1,22\lambda f}{D} + \frac{S_2 D^3}{8f^2} \qquad \text{car} \qquad 2\alpha = \frac{D}{f}\,.$$

La condition $\frac{\partial A}{\partial f} = 0$ donne :

$$f_m = D\sqrt[3]{\frac{S_2 D}{4,8\lambda}} \qquad \text{et} \qquad A_m = 1,8\lambda\sqrt[3]{\frac{S_2 D}{4,8\lambda}}\,. \qquad (2$$

Reprenons l'exemple précédent en fixant :

$D = 2.10^{-2}$ mm. $V = 40\,000$ volts $\lambda = 0,61.10^{-2}$ mμ $S_2 = 12$.

Il vient :

$$f_m = 4,64 \text{ mm.} \qquad A_m = 2,53 \text{ m}\mu$$

ce qui montre que l'ouverture du diaphragme n'est pas très critique à condition d'adapter la distance focale aux conditions optima.

Gain obtenu avec les courts foyers et les courtes longueurs d'onde. Calcul d'une limite du pouvoir séparateur. — Revenons à la formule (1) :

$$A_m = 1,2\lambda\sqrt[4]{\frac{fS_2}{\lambda}}\,.$$

Le choix de S_2 étant fait on cherche à rendre λ et f aussi petits que possible.

Dans la discussion qui va suivre on supposera d'abord qu'il est toujours possible de réaliser un diaphragme convenable.

Nous avons vu que les plus courts foyers utilisables sont tels que $f \# \sigma$, σ étant la distance qui existe entre l'électrode centrale et les électrodes latérales. Cette distance minima est proportionnelle à la tension V et on peut poser $f = kV$.

D'autre part, on a $\lambda = \frac{k'}{\sqrt{V}}$.

Si on porte ces expressions dans la formule (1), il vient :

$$A_m = 1,2\lambda\sqrt[4]{\frac{fS_2}{\lambda}} = 1,2\sqrt[4]{fS_2\lambda^3}$$

$$A_m = 1,2\sqrt[4]{kVS_2\frac{k'^3}{V\sqrt{V}}} = \frac{1,2\sqrt[4]{kk'^3S_2}}{\sqrt[8]{V}}\,.$$

Nous en tirerons deux conclusions :

a) On augmente le pouvoir séparateur en augmentant la tension, mais dans une très faible proportion. Si on double la tension, le gain sur le pouvoir séparateur est $\sqrt[8]{2}$ soit 1,09.

Cette conclusion fait évidemment abstraction des autres avantages qu'il y a en augmentant la tension (aberration chromatique, contraste, etc.).

b) On améliore le pouvoir séparateur en diminuant k coefficient déterminé par la distance explosive. Mais là encore, il faut bien noter qu'en passant d'une distance de 1 cm. pour 200 000 volts à 1 cm. pour 400 000 volts le gain sur A_m ne serait que $\sqrt[4]{2} = 1,19$. Il n'y a donc pas intérêt à fonctionner à une distance trop critique.

En restant dans le cadre de l'hypothèse $A = a_\alpha + a_s$ et en choisissant toujours un foyer extérieur ou limite, $f \# \sigma$, on obtient dans les conditions suivantes qu'il semble difficile de dépasser pratiquement :

$$V = 200\,000 \text{ volts} \qquad (\lambda = 0{,}25 . 10^{-2} \text{ m}\mu)$$
$$S_2 = 18 \qquad f = 4 \text{ mm.} \qquad A_m = 0{,}69 \text{ m}\mu.$$

Emploi de foyer $f < \sigma$. — Il est intéressant de discuter l'emploi de lentilles à foyers intérieurs. Bien que de réalisation difficile ils peuvent permettre de reculer encore la limite du pouvoir séparateur.

Nous devons employer un mode de calcul un peu différent de celui que nous avons présenté plus haut. Comme S_2 varie avec le type de la lentille, nous nous servirons d'une remarque faite au chapitre III d'après laquelle nous pouvons mettre S sous la forme :

$$S = fS_2 = \frac{f^2 S_3}{\sigma} \qquad S_3 \# 13$$

où S_3 reste à 5 o/o près une constante valable pour toutes les lentilles du type que nous avons étudié.

Comme nous opérons dans un domaine de très courts foyers nous aurons également de très petits diaphragmes. Nous devons donc admettre que nous sommes capables de réaliser ces diaphragmes et nous placer dans l'hypothèse de la formule (1). Nous devons alors remplacer fS_2 par $\frac{f^2 S_3}{\sigma}$.

Mais une chose reste imposée, c'est le potentiel V_f au foyer qui fixe la tension des électrons au passage de l'objet. Ceci reste indispensable pour faire une comparaison pratique. De plus, en conservant le même potentiel au foyer nous sommes conduits à conserver la même valeur de λ. Nous allons comparer les pouvoirs séparateurs optima dans le cas où $f_1 = \sigma_1$ (A_1) et où $f_2 < \sigma_2$ (A_2). On a :

$$A_1 = 1{,}2\lambda \sqrt[4]{\frac{\sigma_1 S_3}{\lambda}} \qquad A_2 = 1{,}2\lambda \sqrt[4]{\frac{f_2^2 S_3}{\sigma_2 \lambda}}$$

d'où :

$$A_2 = A_1 \sqrt[4]{\frac{f_2^2}{\sigma_1 \sigma_2}}.$$

Nous avons vu au chapitre II, comment en laissant σ constant le potentiel V_f varie avec f. On peut écrire approximativement :

$$f = \sigma \frac{V_f}{U}$$

d'où :

$$A_2 = A_1 \sqrt[4]{\frac{V_f}{U} \cdot \frac{V_f}{\sigma_1} \cdot \frac{\sigma_2}{U}}.$$

Or :

$$\frac{V_f}{\sigma_1} \# \frac{U}{\sigma_2}$$

d'où :

$$A_2 = A_1 \sqrt[4]{\frac{V_f}{U}}. \tag{4}$$

Donc si on réalise un microscope à 80 000 volts avec $V_f = 40\,000$ volts, le gain sur A n'est que de 1,19. C'est faible, mais cette solution sera peut-être intéressante pour reculer encore la limite du pouvoir séparateur.

Expression du pouvoir séparateur optimum dans le cadre d'une expression plus rigoureuse donnée par Glaser. — Dans les nombreux ouvrages donnant une expression du pouvoir séparateur (11-12-13-15) le disque d'aberration est déterminé par addition linéaire ou quadratique des disques de diffraction ou de défaut d'ouverture. C'est dans l'hypothèse où $A = a_\alpha + a_s$ que nous avons raisonné jusqu'ici. Une telle manière de faire n'est justifiée par aucune raison théorique bien assise. Dans un important mémoire [16] W. Glaser a calculé l'intensité électronique dans le plan image par la mécanique ondulatoire en cherchant l'effet de diffraction d'une onde limitée, non sphérique. Il obtient ainsi une expression correcte du pouvoir de résolution et de l'angle d'ouverture optimum.

Il obtient :

$$A'_m = 0{,}56\lambda \sqrt[4]{\frac{fS_2}{\lambda}} \qquad \alpha'_m = 1{,}13 \sqrt[4]{\frac{\lambda}{fS_2}}. \tag{5}$$

Ces expressions ont exactement la même forme que les relations (1), mais donnent des valeurs 2 fois plus favorables. Il est difficile, expérimentalement de vérifier l'exactitude de ces formules, car jusqu'ici, les pouvoirs séparateurs obtenus ne coïncident avec les pouvoirs séparateurs théoriques qu'en ordre de grandeur.

Nous nous contenterons de remarquer que les solutions (5) ne

diffèrent de (1) que par la valeur du coefficient. Tous les raisonnements d'ordre qualitatif que nous avons faits jusqu'ici restent donc valables.

Remarque.

Tous les raisonnements faits jusqu'ici sont valables pour le pouvoir de résolution du microscope magnétique. Mais dans ce dernier cas on peut obtenir pour fS_2 une valeur beaucoup plus favorable. On sait construire des lentilles magnétiques donnant $f = 1$ mm. pour 100 kilovolts $S_2 = 1{,}7$ d'où $fS_2 = 1{,}7$. Dans les mêmes conditions on aurait pour un objectif électrostatique $fS_2 = 60$ (en admettant une tension disruptive de 300 000 volts par cm.). Le gain sur le pouvoir de résolution est $\sqrt[4]{\frac{60}{1{,}7}} = 2{,}2$. Il semble donc à peu près incontestable que la solution de l'objectif magnétique soit la meilleure. D'ailleurs jusqu'ici les meilleurs pouvoirs séparateurs ont été obtenus avec des microscopes magnétiques.

Dans la discussion précédente nous avons vu que les progrès à attendre dans l'amélioration de la distance explosive et l'emploi de foyers internes sont finalement assez limités. Il semble donc que dans tous les cas le microscope électronique électrostatique donnera des pouvoirs de résolution deux fois moins bons que les microscopes magnétiques.

Il est symptomatique d'ailleurs de remarquer que les constructeurs étrangers se sont portés uniquement sur la réalisation industrielle du microscope magnétique.

Nous devons remarquer en outre que le seul avantage du microscope électrostatique mis souvent en avant par les constructeurs, à savoir l'inutilité d'une stabilité de tension aussi poussée que pour le microscope magnétique est finalement un peu illusoire. Nous avons vu en effet en étudiant l'aberration de relativité que pour obtenir une aberration de relativité négligeable (inférieure à 0,4 mμ) il faut une tension stable à 1/1 000 pour une ouverture courante $2\alpha = 3/1\,000$.

Nous allons voir maintenant comment l'emploi des protons peut donner tout son intérêt à l'emploi du microscope électrostatique.

B. — Le microscope à protons

Tout au long de cet exposé nous avons insisté sur le fait que l'emploi des protons à la place des électrons dans un système électrostatique ne modifie en rien la trajectoire classique des électrons et la constante d'aberration sphérique. Par contre l'effet de relativité devient tout à fait négligeable et surtout, la longueur d'onde associée permet d'obtenir un pouvoir de résolution beaucoup plus favorable.

Comparaison des pouvoirs séparateurs théoriques du microscope électrostatique à électrons et à protons. — Les expressions (1) ou (5) qui donnent la valeur du pouvoir séparateur et de l'angle d'ouverture optimum ont la même forme :

$$\alpha_m = k\sqrt[4]{\frac{\lambda}{fS_2}} \qquad A_m = k'\lambda\sqrt[4]{\frac{fS_2}{\lambda}}\,.$$

Les particules étant accélérées sous la tension V on aura dans le cas des électrons :

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \qquad \lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2emV}}$$

et des protons :

$$\lambda_p = \frac{h}{\sqrt{2eMV}}\,.$$

Soient α_e, α_p, A_e, A_p, les valeurs minima des angles d'ouverture et des pouvoirs séparateurs pour les électrons et les protons. On a :

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_e} = \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{8}} \qquad \frac{A_p}{A_e} = \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{3}{8}}$$

avec $M = 1\,840$ m. on a :

$$\alpha_p = 0{,}39\alpha_e \qquad A_p = 0{,}06A_e.$$

En reprenant l'exemple cité au début du chapitre ($V = 40\,000$ volts, $S_2 = 18$, $f = 2{,}5$ mm.) on aurait :

$$\alpha_p = 10^{-3}.0{,}9 \qquad D = 2\alpha f = 4{,}5\,.\,10^{-3} \qquad A_p = 0{,}13\,\mathrm{m}\mu.$$

Si on admet maintenant que le pouvoir séparateur des meilleurs objectifs magnétiques est environ deux fois supérieur à celui des objectifs électrostatiques, le gain final obtenu par l'emploi des protons est d'environ 9 relativement aux meilleurs appareils utilisant les électrons. On peut chiffrer ceci en grossissement en disant que l'emploi du microscope permettrait l'emploi de grossissements utiles de l'ordre de 600 000 si on admet un pouvoir séparateur de l'œil de 45 μ.

Le problème du support de l'objet (Rappel des résultats connus pour les électrons). — En microscopie électronique, les préparations transparentes aux électrons sont constituées par des « peaux » de collodion, formvar, alumine, etc., d'une épaisseur de l'ordre de 10 mμ.

L'action de la préparation sur un faisceau d'électrons donne lieu à des effets d'absorption et de diffusion et il est bien difficile de séparer ces deux effets pour calculer l'aberration résultante.

a) *L'absorption.* — A la traversée de la matière, les électrons subissent une perte d'énergie qui se traduit par une perte de vitesse. Cette perte d'énergie ΔU_0 de l'ordre de un à quelques dizaines de volts, est faible devant l'énergie du faisceau électronique (de l'ordre de 100 000 volts) et serait sans importance si à la sortie de l'objet, il n'y avait pas une répartition statistique des valeurs de ΔU_0 d'où résulte une aberration chromatique correspondant aux variations moyennes de tension à la sortie de l'objet ΔU. Von Ardenne donne pour une feuille d'aluminium les valeurs de ΔU_0 en fonction de l'épaisseur Δx et admet que ΔU est de l'ordre de grandeur de ΔU_0 soit pour des électrons de 100 000 volts et une feuille de 10 mμ :

$$\Delta U = 2{,}5 \text{ volts.}$$

Le calcul à partir de la formule de Bothe [17] :

$$\frac{dV}{dx} = 510 \frac{\beta}{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}} \frac{d\beta}{dx}$$

donnerait 6,3 volts.

On a donc les résultats suivants :

Abaque de von Ardenne	$\Delta U = 2{,}5$ volts
Formule de Bothe	$\Delta U = 6{,}3$ volts
Perte d'énergie moyenne à partir de l'épaisseur susceptible d'arrêter 100 000 volts .	$\Delta U = 10$ volts

b) *Pour les particules* α. — D'après les tableaux donnés par Geiger, une feuille d'aluminium de 10 μ ($2{,}79 \cdot 10^{-3}$ g. par cm.) crée une perte d'énergie de 1 450 000 volts (expériences sur le radium C'). Dans la mesure où on peut admettre une variation linéaire de la perte d'énergie une feuille de 10 mμ donnerait une perte d'énergie de 1 450 volts. Mais cette extrapolation à des épaisseurs 10^3 fois plus petites est probablement assez grossière. Nous pouvons espérer avoir une approximation meilleure en traçant la courbe perte d'énergie en fonction de l'épaisseur traversée.

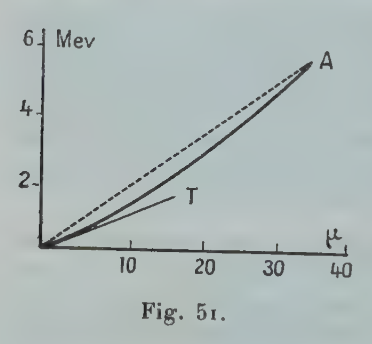


Fig. 51.

La tangente OT diffère peu de la courbe OA (fig. 51).

D'une manière plus rigoureuse théoriquement, on peut calculer la perte d'énergie par ionisation des particules, protons et électrons à travers la matière par la formule de F. Bloch.

Cette formule est la suivante :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{3}{4}\,NZ\Phi_0 m_0 c^2 z^2 \,\frac{1}{\beta^2}\left[2\log\frac{m_0c^2}{ZI_0} + \log\frac{\beta^2}{1-\beta^2} + \log\frac{w}{m_0c^2} + 1 - \beta^2 + \psi(0) - R\psi\left(\frac{iz}{137\beta}\right)\right]$$

où N est le nombre d'atomes par centimètre cube de substance,

Z le nombre atomique de la substance traversée,

Φ_0 la section efficace de Thomson $= \frac{8}{3}\pi r_0^2 = 6{,}57 \cdot 10^{-25}$ cm^2,

avec $r_0 = \frac{e}{m_0c^2} = 2{,}81 \cdot 10^{-13}$ cm. (rayon classique de l'électron),

m_0 la masse au repos de l'électron,

z la charge de la particule incidente,

$\beta = \frac{v}{c}$.

w est l'énergie cinétique maxima qui peut être transférée dans un choc de plein fouet à un électron libre. Si la particule incidente d'énergie cinétique E_c est un électron on a $w = E_c$. Si la particule incidente est un proton de masse M_0 la formule donnée par Bhabha [18] :

$$w = \frac{E_c \cdot 2\mu(\gamma + 1)}{1 + \mu^2 + 2\mu\gamma} \qquad \text{où} \qquad \mu = \frac{M_0}{m_0} \qquad \gamma = \frac{M}{M_0}$$

(M, masse relativiste).

Dans le cas des protons de 100 000 volts $\gamma \# 1$, $\mu \gg 1$, et on peut écrire :

$$w \# \frac{4E_c}{\mu}$$

$\psi(x)$ est la dérivée logarithmique de la fonction Γ. R signifie qu'il faut prendre la partie réelle de la fonction.

Pour des particules de grande énergie ce terme ψ est toujours négligé.

Nous verrons que cette expression est incorrecte pour des protons de 100 000 volts.

Le développement en série de $\psi(z)$ rapidement convergent est le suivant :

$$\psi(z) = \psi(0) + \sum_1^n \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{z+n}\right) \qquad \text{pour} \qquad z = iy.$$

On trouve aisément que :

$$R\psi(iy) = \psi(0) - \sum_1^n \frac{y^2}{n(n^2+y^2)}$$

et l'expression :

$$A = \psi(0) - R\psi(iy) = \sum_1^n \frac{y^2}{n(n^2+y^2)}.$$

Nous donnons un tableau qui résume les résultats numériques dans quelques cas particuliers pratiques.

Pour bien montrer l'influence des divers facteurs nous écrivons la formule de Bloch :

$$-\frac{dE}{dx} = P\frac{z^2}{\beta^2}[A + B + C + D]$$

$$P = \frac{3}{4} NZ\Phi_0 m_0 c^2 = 196\,000 \text{ pour l'aluminium}$$

$$B = 2 \log \frac{m_0 c^2}{ZI_0} = 15{,}84 \text{ pour l'aluminium}$$

$$A = \psi(o) - R\psi(iy)$$

$$C = \log \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} + \log \frac{w}{m_0 c^2}$$

on a :

$$D = 1 - \beta^2.$$

Potentiels	Energie ev	β^2	A	C	A+B +C+D	$\frac{Z^2}{\beta^2}$	$\frac{dE}{dx}$	Pertes d'énergie en ev, dans 10 mμ d'Al	Valeurs expérimentales
Électrons	10^5	0,30	0	— 1,96	14,58	3,3	$9{,}4\ 10^6$	9,4	: ordre de grandeur correct
Électrons	3.10^5	0,60	0	1,30	16,14	1,66	$5{,}25.10^6$	5,25	»
Électrons	6.10^5	0,788	0	1,70	17,54	1,27	$4{,}36.10^6$	4,35	»
Protons	10^5	$2.12 \,.\, 10^{-4}$	0,24	— 16,22	0,86	4 717	$7{,}95.10^8$	795 ?	1 060
Protons	3.10^5	$6{,}36\ 10^{-4}$	0,09	— 14.02	2,91	1 572	$8{,}96.10^8$	896	
Protons	6.10^5	$12{,}7.10^{-4}$	0	— 12.74	4,10	787	$6{,}22.10^8$	630	
α	4.10^5	$2{,}12 \,.\, 10^{-4}$	0,51	16,22	1,23	18 868	$4{,}55\ 10^9$	4 550	
α	12.10^5	$6{,}36\ 10^{-4}$	0,30	14,02	3,12	6 289	$3{,}84.10^9$	3 840	
α	$7{,}7.10^6$	$4{,}1.10^{-3}$	0,06	10,28	6,62	974	$1{,}27.10^9$	1 270	1 300 avec Radium C' sur 10 mμ Al

Ce tableau nous indique plusieurs choses :

Pour les électrons la perte d'énergie calculée par la formule de Bloch est de l'ordre de grandeur de celle donnée par les abaques de Von Ardenne, les formules de Bothe et les mesures expérimentales. On constate que la perte d'énergie diminue quand l'énergie augmente, et passe de 9,4 à 4,35 ev quand l'énergie des électrons incidents passe de 100 000 à 600 000 ev. Ceci nous montre en passant l'intérêt qu'il y a à augmenter la tension pour diminuer l'aberration chromatique due à la traversée de la préparation.

La dernière ligne du tableau indique la perte d'énergie subie par

les particules α du radium c' de 7,7 Mev. On trouve un résultat en bon accord avec l'expérience (1 270 ev au lieu de 1 320 ev).

On remarque de plus que la perte d'énergie va bien en décroissant quand l'énergie augmente.

Pour les protons nous avons fait le calcul pour 100 000, 300 000 et 600 000 ev. Nous constatons que pour 100 000 ev la perte d'énergie est moins grande que pour 300 000 et 600 000 ev. On constate même que la perte d'énergie devient nulle pour une valeur plus faible de l'énergie incidente des protons. Ce résultat ne doit pas nous étonner outre mesure car des protons de 100 000 volts ont la même vitesse que des électrons de 54 volts, c'est-à-dire d'énergie inférieure au potentiel moyen d'ionisation ZI_0.

La valeur donnée pour $\frac{dE}{dx}$ relative aux protons de 100 000 volts est donc très incertaine.

Nous pouvons essayer une approximation meilleure en comparant la perte d'énergie des protons à celle des particules α de même vitesse. En supposant une variation linéaire entre 300 000 et 100 000 ev on serait ainsi conduit à adopter pour la perte d'énergie des protons à 100 000 volts le chiffre de 1 060 au lieu de 795 qui est probablemen trop faible.

Si, avec ces résultats nous cherchons à comparer à énergie égale la perte d'énergie des protons et des électrons dans une même feuille de 10 mμ d'aluminium, nous arrivons au résultat suivant :

Energie	10^5 ev.	3.10^5 ev.	6.10^5 ev.
$\frac{\Delta E_p}{\Delta E_e}$	113	170	145

A notre avis le résultat théorique pour 10^5 ev est sûrement encore trop favorable.

Pour des protons de faibles énergies, on connaît des résultats expérimentaux donnés par Reusse et Echardt [22]. Ces auteurs ont étudié la perte d'énergie des protons dans des feuilles de collodion de 25 à 330 mμ pour des énergies allant jusqu'à 50 kv. Pour des épaisseurs inférieures à 100 mμ on obtient une loi linéaire :

$$\Delta E = \frac{2,4}{30} E \quad \text{pour une feuille de 55 m}\mu\text{ de collodion}$$

et :

$$\Delta E = \frac{0,8}{10} E \quad \text{pour une feuille de 25 m}\mu.$$

La perte d'énergie est donc loin d'être proportionnelle à l'épaisseur. Il est tentant de chercher à extrapoler ces résultats jusqu'à 100 000 volts. On obtient alors pour une feuille de collodion de 10 mμ et $E = 100\,000$ $\Delta E = 3\,200$ volts.

Si on admet pour le collodion un Z moyen de 6,5, on voit que dans la formule de Bloch employée pour des protons de 100 000 ev le coefficient P sera divisé par 6, mais que le crochet sera à peu près doublé pour des valeurs du crochet voisines de 1. On peut donc admettre pour le collodion une perte d'énergie par unité de longueur, 3 fois plus faible que pour l'aluminium (Notons que pour les électrons on aurait un coefficient 6, l'influence de Z sur l'expression entre crochet étant faible). Dans ces conditions on aurait dans une feuille d'aluminium de 10 mμ une perte d'énergie de l'ordre de 10 000 volts. Ce résultat est 10 fois plus grand que celui obtenu par application de la formule de Bloch. Si ce dernier était sans doute trop faible, celui-ci est sûrement trop fort. Il est donc du plus haut intérêt pour cette étude de faire des mesures expérimentales aussi précises que possible sur la perte d'énergie des protons de 100 000 à 300 000 volts à travers des membranes de quelques mμ de manière à éviter toute interpolation théorique incertaine. Nous avons entrepris ce travail expérimental en collaboration avec M. Claude Magnan. Mais quelle que soit l'incertitude des grandeurs numériques, il est certain que l'emploi des très hautes tensions s'impose nécessairement pour l'optique des protons. On voit en effet que l'expression qui, à un coefficient constant près, donne la valeur de l'aberration chromatique due à la traversée de l'objet nous donne quand on passe de 100 000 à 300 000 volts :

Energie	10^5 ev.	3.10^5 ev.
Electrons .	$9{,}4.10^{-5}$	$1{,}75.10^{-5}$
Protons . . .	$1\,060.10^{-5}$	300.10^{-5}

valeur de $\frac{\Delta E}{E}$

Comme les résultats théoriques sur les protons à 100 000 volts sont un peu douteux nous nous contenterons d'affirmer que :

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{protons à 300 000 volts}} \# 30 \left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{\text{électrons à 100 000 volts}}.$$

Donc même pour des protons à 300 000 volts il faut des supports d'objet environ 30 fois moins épais que ceux employés en optique électronique pour avoir un effet d'aberration due à la traversée de l'objet comparable à ceux des électrons à 100 000 volts.

Tout ce que nous avons dit jusqu'ici est valable pour un support d'aluminium de 10 mμ.

Si avec un microscope protonique à 300 000 volts nous voulons avoir $\frac{\Delta E}{E} < \frac{1}{10\,000}$ il faut un support d'épaisseur $e < \frac{10 \text{ m}\mu}{30}$ soit $e < 0{,}33$ mμ en aluminium ou $e \# 0{,}33$ mμ en collodion.

Aberration due à la dispersion spatiale des protons en fonction de l'épaisseur de la couche objet. — Nous allons préciser encore ce qui précède en analysant la dispersion spatiale des protons dans l'objet. On sait en effet que l'effet qui en résulte est prépondérant dans l'étude des couches internes de l'objet et contribue principalement à l'obtention du contraste, ce qui est particulièrement intéressant en biologie.

Fig. 52.

Fig. 53.

Von Ardenne calcule cette dispersion pour les électrons en se servant de la formule de Bothe [17] valables pour les très petits angles :

$$\theta = \frac{8}{V} \frac{V + 511}{V + 1\,022} Z \sqrt{\frac{\rho \Delta x}{A}}$$

où θ représente l'angle le plus probable de la dispersion (fig. 52),

V, la tension en kV,

Z, le nombre atomique,

A, le poids atomique,

Δx, l'épaisseur en 10^{-3} mm.,

ρ, la densité.

Pour une épaisseur traversée Δx, il en résulte une aberration :

$$d = 2 \Delta x \operatorname{tg} \theta.$$

Pour l'aluminium $V = 100\,000$ volts et $\Delta x = 10$ mμ on a :

$$d = 0{,}30 \text{ m}\mu.$$

Il faut comparer ce résultat à celui que l'on obtiendrait pour les protons.

Or cette formule donnant θ a été bien vérifiée par Geiger pour les rayons α du radium C′ sur une feuille d'or de 4μ. Nous admettrons qu'elle est valable pour les protons à condition de remplacer 511 et 1 022 (c'est-à-dire m_0c^2 et $2m_0c^2$) par les mêmes valeurs multipliées par 1 840. On trouve alors $d = 0{,}27$ mμ, c'est-à dire un résultat du même ordre de grandeur qu'avec les électrons pour un porte-objet de même épaisseur.

C'est en tenant compte de ces indications que nous avons réalisé avec M. Claude Magnan un projet de microscope à protons à 300 000 volts. Nous en donnons le schéma ci-dessus (fig. 53). C'est un ensemble rigide supporté par des tubes de « phillite » du type du générateur de neutrons Philips. Les électrodes latérales, à haute tension, sont des tubes percés à leurs extrémités de diaphragmes appropriés. L'ensemble se présente donc très simplement. Contrairement au banc d'optique à 60 000 volts que nous avons décrit plus haut, tout ici a été simplifié à l'extrême et le nombre des paramètres réduit au minimum.

Mais un tel projet ne peut être réalisé sans l'obtention d'un crédit important du C. N. R. S. Aussi avons-nous dû nous contenter pour l'instant de porter l'effort expérimental sur la réalisation des sources de protons à grand rendement et la construction des lentilles électrostatiques.

Conclusion

L'étude des lentilles électrostatiques nous a conduit à une analyse assez détaillée des possibilités offertes par l'optique des protons. Nous voyons bien quelles en sont les difficultés essentielles dues à l'emploi nécessaire de hautes tensions de l'ordre de 300 000 volts au moins et de supports porte-objet extrêmement minces. Sans doute, seule l'expérience permettra de juger la valeur de ces conclusions, mais il ne nous paraît pas téméraire d'affirmer que l'emploi de protons permettra d'obtenir des pouvoirs séparateurs 10 fois supérieurs à ceux des meilleurs microscopes électroniques, c'est-à-dire des grossissements utiles de l'ordre de 600 000. On réalisera ainsi un progrès du même ordre que celui qui a permis de passer de l'optique de la lumière à l'optique des électrons.

RÉFÉRENCES

1. E. Bruck et O. Scherzer. — *Geometrische Electronenoptik*. Berlin, Verlag von Julius Springer.
2. Von Ardenne. — *Ueber microscopie*. Berlin, Verlag von Julius Springer.
3. Ruska et Knoll. — *Z. für Tech. Phys.*, **12** (1931), 398.
4. Dosse. — *Z. für Physik*, **117** (1940), 722.
5. Mahl. — *Z. für Techn. Phys.*, **20** (1939), 316.
6. Myers. — *Electron Optics*. Londres (1939).
7. Johannson. — Ueber das Immersionsobjectiv des geometrischen Elektronenoptik. *Annalen der Physik* (oct. 1935), 385-413.
8. Boersch. — Erhöhung der Auflösung und Emission Elektronenmikroskop. *Natur*, **30** (1942), 120.

9. Paul Chanson, André Ertaud, Claude Magnan. — Détermination des éléments du 1er ordre des lentilles électrostatiques symétriques. *C. R. Académie des Sciences*, **221** (séance du 20 août 1945), 233-235.
10. Paul Chanson, André Ertaud, Claude Magnan. — Sur l'aberration de relativité des lentilles électrostatiques excitées au potentiel de la cathode. *C. R. Académie des Sciences*, **218** (séance du 5 juin 1944), 912-913.
11. M. V. von Ardenne. — *Z. für Physik*, **117** (1941), 657 ; **108** (1938), 338.
12. R. Rebsch. — *Ann. der Physik*, **551** (1931), 193.
13. B. von Borries et Ruska. — *Z. für tech. Physik*, **20** (1939), 225.
14. O. Scherzer. — *Z. für Phys.*, **114** (1939), 427.
15. H. Boersch. — *A. E. G.*, **7** (1940), 27.
16. Glaser. — *Z. f. für Physik*, **121** (1943), 647.
17. *Handbuch der Physik*, Band XXII, 2e partie (1933).
18. H. J. Bhabha. — *Proc. Roy. Soc.*, **164** (1938), 257.
19. Scherzer. — *Z. für Physik*, **1** (1936), 602.
20. Glaser. — *Ann. Physik*, **18** (1933), 557.
21. Glaser. — *Z. f. tech. Phys.*, XIII (1932), 549.
22. Echardt. — *Ann. der Physik*, Band **55** (1930), 401.
23. Ertaud. — Thèse sur la cuve rhéographique et les calculs des lentilles électroniques (mars 1946).
24. Claude Magnan, André Ertaud, Paul Chanson. — Sur un projet de microscope protonique. *C. R. Académie des Sciences* (séance du 28 mai 1945).

(Travail effectué au Laboratoire du Collège de France).

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DU SULFURE DE ZINC

Par JEAN SADDY

SOMMAIRE. — Dans la *première partie* de ce travail, j'étudie les *actions extinctrice et sensibilisatrice des métaux du groupe du fer sur la photoluminescence des sulfures de zinc à luminogène cuivre.*

En ce qui concerne l'*action extinctrice*, nous admettons, M. M. Curie et moi-même, que ce phénomène paraît devoir être rapporté à un transfert d'activation d'un centre luminescent excité (à base cuivre) à un centre comprenant un atome de fer, pour lequel la désactivation se produirait ensuite sous forme thermique, sans émission de lumière, les centres au fer n'étant, en effet, que peu ou pas luminescents. Cette hypothèse prend appui sur des mesures de photoconductibilité du sulfure de zinc phosphorescent à teneurs diverses en fer, cobalt ou nickel ; les résultats montrent que, aux basses concentrations en métaux étrangers, l'excitation du groupement luminogène persiste, alors que la luminescence est déjà très affaiblie. Un calcul permet d'évaluer aux environs de 130 Å l'ordre de grandeur des distances maxima de transfert dans le cas du cobalt, qui paraît être l'extincteur le plus puissant. Des essais effectués à la température de l'air liquide me permettent de penser que le transfert d'activation se fait au moment même où va s'effectuer le retour de l'électron de phosphorescence au centre luminogène, après qu'il a été extrait de son niveau de fixation momentanée dans le réseau.

J'ai incidemment comparé les spectres d'émission de luminescence des sulfures de zinc à luminogène cuivre avec ou sans addition de métaux du groupe du fer : il semble que la présence du fer modifie le spectre.

Je mets ensuite en évidence un phénomène qui n'avait pas encore été signalé : *la forte sensibilisation de l'action extinctrice des rayons de grande longueur d'onde provoquée par la présence de traces de fer, cobalt ou nickel dans le sulfure de zinc à luminogène cuivre.* Je définis « l'effet relatif d'extinction », j'étudie ses variations en fonction du temps pour chacun des produits expérimentés, et j'expose le mécanisme probable de cette action.

La *deuxième partie* de ce travail a pour objet la *comparaison expérimentale et la discussion, au point de vue de la théorie de la phosphorescence, des principaux types de formules proposés pour représenter le déclin*

naturel de la phosphorescence du sulfure de zinc à phosphorogène cuivre. Après avoir rappelé les principaux dispositifs expérimentaux utilisés et les théories développées antérieurement, je décris le photomètre à glazebrooks et la méthode opératoire qui m'ont permis, par des mesures précises commencées dès le début du déclin et poursuivies jusqu'au seuil de visibilité, de mettre à nouveau à l'épreuve les différentes formules adoptées jusqu'ici : formules hyperboliques ou exponentielles, à un ou plusieurs termes. Les résultats obtenus indiquent que les formules à terme unique ne peuvent être utilisées pour un déclin prolongé. Pour une meilleure représentation, il faut en venir à une formule à termes multiples. Je montre que l'on peut utiliser concurremment la forme en somme de termes hyperboliques et la forme en somme de termes exponentiels du premier degré en t. Cependant, cette dernière forme me paraît préférable, car elle est en accord avec les théories actuellement admises pour le mécanisme du déclin de la phosphorescence : elle a, en particulier, l'avantage d'indiquer, au moins grossièrement, la répartition des durées de vie au cours du déclin. Je calcule cette répartition pour le sulfure de zinc que j'ai étudié, et je montre que ce ne sont pas les niveaux discrets de fixation momentanée des électrons de phosphorescence de moindre énergie qui sont les plus nombreux : la distribution a une allure statistique.

PREMIÈRE PARTIE

ACTIONS EXTINCTRICE ET SENSIBILISATRICE DES MÉTAUX DU GROUPE DU FER SUR LES SULFURES DE ZINC A LUMINOGÈNE CUIVRE

INTRODUCTION

L'action extinctrice des traces de fer introduites accidentellement lors de la préparation des sulfures phosphorescents est un phénomène bien connu de tous ceux qui se sont occupés de ces composés.

Pour préparer le sulfure de zinc, on sait que l'on opère par précipitation à partir de produits très purifiés. Après lavage et séchage, on obtient une matière cornée que l'on broie, puis que l'on calcine à l'abri de l'air vers 1 100°.

Si l'on calcine sans addition de luminogène, on a une masse blanche sans phosphorescence bien marquée ou avec une phosphorescence vert-bleu assez fugace sur laquelle se détachent des points noirs et des points très lumineux ; les premiers sont dus à des particules toxiques pour la phosphorescence, particulièrement des particules de fer ; les points brillants correspondent à des poussières cuprifères.

Les unes et les autres sont toujours répandues dans l'atmosphère des laboratoires.

Si l'on calcine après addition d'un luminogène convenable, par exemple quelque 1/100 000 de cuivre, on obtient une intense et durable phosphorescence verte ; mais la masse présente encore des régions noires dues au fer, si l'on n'a pas eu soin d'appliquer « la technique pasteurienne de l'asepsie » (1).

Les sulfures alcalino-terreux phosphorescents présentent également ces phénomènes : c'est ainsi que Lenard (2) signale la nécessité de vérifier, au moyen de la réaction au ferro-cyanure de potassium, l'absence de fer dans le carbonate de calcium servant à la préparation du sulfure de calcium ; pour un carbonate de calcium qui donnait à peine cette réaction, la somme de lumière (après calcination en présence de soufre et de luminogène bismuth 2/10 000) n'atteignait que 77 au lieu de 100 dans le cas où l'on avait éliminé le fer. Une réduction analogue était obtenue par addition, au sulfure pur, de 4.10^{-6} g. de fer par g. de sulfure.

Les mêmes faits se retrouvent avec le nickel et le cobalt. R. Coustal (3) range le fer, le cobalt et le nickel parmi les cinq métaux « hyperactifs » pour le SZn, les deux autres métaux étant les phosphorogènes bien connus, cuivre et manganèse. On sait que Coustal obtient par auto-réaction du zinc et du soufre, sans addition de métal étranger, un produit très luminescent ; on n'est pas fixé d'ailleurs sur la nature des centres luminescents de ce sulfure de zinc ainsi préparé. En ajoutant, avant l'auto-réaction, du chlorure de fer, de nickel ou de cobalt, il observe aussi que ces éléments agissent comme poisons de la phosphorescence.

La sensibilité du sulfure de zinc au nickel est du même ordre que celle du fer (10^{-6}), le cobalt serait un « hyperactif » plus puissant encore (sensibilité 10^{-7}, supérieure à celle de l'analyse spectrale).

Je ferai incidemment remarquer que la notion d' « hyperactivité » se rattache à la possibilité de pénétration de ces atomes hyperactifs dans le réseau cristallin du sulfure de zinc. Cette dernière question a fait l'objet d'une série de travaux (1). On a notamment comparé à ceux du zinc et des métaux alcalino-terreux les diamètres atomiques ou ioniques (Goldschmidt, Pauling) des métaux étrangers ajoutés, sans pouvoir tirer des conclusions précises ; dans bien des cas, il y a influence de l'impureté introduite lors de la calcination alors que le diamètre ionique de cette impureté est plus grand que celui du métal du réseau. Si nous envisageons ici les diamètres ioniques, Goldschmidt indique :

$Fe^{++} = 1,66.10^{-8}$ cm. $Co^{++} = 1,64.10^{-8}$ cm. $Ni^{++} = 1,56.10^{-8}$ cm.

alors que le diamètre ionique pour le Zn^{++} est de $1,66.10^{-8}$ cm.

Tous ces nombres sont du même ordre et cela n'exclut pas la

possibilité d'une pénétration ; d'autant plus que pour Cu^{++} le diamètre ionique est de $1,92.10^{-8}$ cm., et que sa pénétration est indiscutable dès que la température atteint quelques centaines de degrés (1).

CHAPITRE PREMIER

Action extinctrice des métaux du groupe du fer sur les sulfures phosphorescents.

Si le fait de l'action extinctrice des métaux du groupe du fer sur les sulfures phosphorescents est signalée depuis un certain temps, on n'en avait pas encore donné une explication satisfaisante, et même, semble-t-il, on n'avait pas recherché cette explication. La notion d'hyperactivité de Coustal n'explique pas l'extinction. Lenard (2) pense que dans une substance luminescente l'atome de fer occupe la place des centres de phosphorescence ; il faudrait envisager un déplacement du cuivre par le fer dans ces centres, d'une manière analogue au phénomène chimique classique.

Nous appuyant sur la théorie de J. et F. Perrin sur les transferts d'activation dans les solutions fluorescentes, nous avons pensé, M. Maurice Curie et moi-même (5), que *le curieux phénomène de l'extinction de la luminescence des sulfures par les métaux du groupe du fer paraît devoir être rapporté à un transfert d'activation d'un centre luminescent excité (à base de cuivre) à un centre comprenant un atome de fer pour lequel la désactivation se produirait ensuite sans émission de lumière ;* les centres au fer, en effet, ne sont que peu ou pas luminescents comme l'ont montré de nombreuses observations, en particulier celles rapportées au début de cet exposé.

Dans les luminescences en milieu solide, des phénomènes de transfert d'activation existent naturellement comme dans les solutions fluorescentes et leur importance nous apparaît même de plus en plus grande. Déjà, G. Urbain et P. Lenard rapportent certaines observations curieuses qui doivent s'expliquer par un mécanisme de ce genre. Un premier exemple net a été donné par R. Thomaschek (6), qui montra que la photoluminescence du SrS(Sm) — sulfure de strontium à luminogène samarium — se trouve très augmentée par l'addition de gadolinium. De même, S. Rothschild (7) indique notamment que, dans un CaS(Sm), l'addition de traces de bismuth confère au produit une excitabilité très grande à la lampe à incandescence, avec émission du spectre caractéristique du samarium, alors que sans bismuth le CaS(Sm) ne s'excite que fort mal avec la même source, dont l'émission ultra-violette est faible.

De même, l'excitation de la phosphorescence de longue durée des sulfures alcalino-terreux et du sulfure de zinc paraît bien mettre aussi en jeu des transferts d'énergie entre le diluant et l'impureté luminogène (8).

Nous avons cherché à vérifier par des mesures de photoconductibilité notre hypothèse sur le mécanisme d'extinction par transfert d'activation.

L'excitation de la phosphorescence des sulfures est liée à une ionisation du luminogène qui apparaît dans les mesures d'émission photoélectrique extérieure et de photoconductibilité interne dans les sulfures alcalino-terreux. Dans le sulfure de zinc, il n'y a pas d'effet photoélectrique extérieur, mais on peut mettre très facilement en évidence l'effet de photoconductibilité interne ; cet effet correspond principalement au déplacement d'électrons détachés par l'excitation et portés dans les bandes de conductibilité du réseau cristallin ; ces bandes sont formées par des niveaux énergétiques supérieurs communs aux divers ions de ce réseau, selon la conception due initialement à A. H. Wilson (2) et qui sert de base aux théories modernes sur les semi-conducteurs. L'étude de ces phénomènes de photoconductibilité et de photoélectricité est évidemment des plus précieuses pour l'étude de la phosphorescence.

Mesures de photoconductibilité de SZn phosphorescent à teneurs diverses en métaux étrangers. — Dans une première série d'essais, nous avons opéré par la méthode si élégante et pratique de Coustal et Prevet : auto-réaction du zinc et du soufre purs, en présence d'acide borique comme fondant et régulateur de la réaction. Le mélange, en proportion équimoléculaire, de zinc métal en poudre très fine et de soufre en poudre est additionné de 5 o/o d'acide borique, les métaux étrangers étant ajoutés à l'état de chlorures avant la réaction ; on dispose le tout dans un creuset largement ouvert, on place au centre un petit noyau d'amorçage formé du mélange Zn + S sans acide borique, on allume avec une flamme ; la réaction est très violente et pour ainsi dire instantanée. Le sulfure de zinc formé est débarrassé de son acide borique (extraction à l'acétone dans un appareil Soxhlet), puis soigneusement lavé et séché.

Pour mesurer la conductibilité, on dispose le sulfure de zinc dans une longue rainure de 1 mm. de large et de 1 mm. de profondeur, constituée par deux petites barres de fer fixées parallèlement l'une à l'autre sur une base d'ambre. L'un des bords de la rainure est en communication avec la tension (200 volts environ) et l'autre bord avec un électromètre. Le sulfure de zinc est insolé à refus avant la mise à la tension, et la mesure de conductibilité est faite sous l'éclairement ; on observe la vitesse de dérive du spot sur la règle. Le courant se polarisant assez rapidement, on a soin d'opérer dans des

conditions aussi semblables que possible. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous, où sont désignées par :

c, la concentration en métal étranger (en gramme par gramme de ZnS).

C, la conductibilité sous la lumière totale d'un arc mercure-verre.

C′, la conductibilité en interposant un verre de Wood (transparence 0,36 μ).

$\mathfrak{I}$, les intensités relatives de luminescence sous l'arc.

TABLEAU I

Intensités relatives du courant de conductibilité et intensités relatives de luminescence

Métaux ajoutés	Concentration *c*	Conductibilités C	Conductibilités C′	Luminescences $\mathfrak{I}$
Aucun (étalon) . .	0	1	1	1
Plomb (sans action).	10^{-5}	0,89	0,85	1
	10^{-4}	0,91	0,89	1
	10^{-3}	0,80	0,90	1
Fer	10^{-5}	0,84	1,10	0,60
	10^{-3}	0,32	0,27	très faible ou nulle
Cobalt	10^{-6}	0,95	1,00	0,60
	10^{-5}	1,07	1,07	0,13
	10^{-4}	0,52	0,35	très faible ou nulle
	10^{-3}	0,99	0,09	*id.*

Remarques. — 1. La conductibilité C′ était environ le tiers de la conductibilité C.

2. Les intensités de phosphorescence mesurées une minute après l'excitation avaient sensiblement les mêmes valeurs relatives que les intensités $\mathfrak{I}$. La conductibilité dans l'obscurité est toujours relativement très faible, même pour les produits à la concentration 10^{-3} ; la correction en a été faite.

3. Le cobalt paraît bien être un extincteur plus puissant que le fer. Nous verrons plus loin que le nickel est un extincteur aussi efficace que le cobalt.

Ainsi donc, aux basses concentrations en cobalt ou fer l'ionisation existe toujours — c'est-à-dire que l'excitation du groupement luminogène persiste — alors que la luminescence est déjà très affaiblie. Il ne s'agit donc pas vraisemblablement d'un simple déplacement par le cobalt ou par le fer du métal actif du centre luminogène.

Ce n'est qu'aux fortes concentrations en cobalt ou fer que la conductibilité baisse, mais alors le produit prend une teinte grisâtre, devient plus absorbant, et l'excitation des centres luminogènes doit être, de ce fait, très affaiblie.

Dans une deuxième série d'essais, je me suis proposé de vérifier et de confirmer ces résultats, en opérant cette fois-ci avec du sulfure de zinc phosphorescent préparé selon la technique habituelle, c'est-à-dire par calcination du sulfure de zinc *en présence de phosphorogène cuivre* avec addition, bien entendu, des métaux du groupe du fer ; j'ai étudié également l'influence de l'addition de nickel qui n'avait pas été considérée dans les essais précédents.

Le phosphorogène cuivre était incorporé au sulfure de zinc pulvérulent (à raison de $7 . 10^{-5}$ g. de cuivre par gramme de SZn) sous forme de sulfate de cuivre en dissolution dans l'eau distillée. On ajoutait également un mélange en quantités égales de sulfate de sodium, de chlorure de sodium, et de chlorure de baryum, destiné à jouer le rôle de fondant lors de la calcination et à favoriser ainsi la formation des centres phosphorescents. La pâte était rendue bien homogène, puis portée à 100° dans une étuve jusqu'à dessiccation ; la substance obtenue, réduite en poudre, était mise dans un creuset en quartz ; celui-ci, recouvert d'une plaque de quartz, était placé dans un creuset de quartz plus grand où il était complètement entouré de sulfure de zinc fortement tassé, isolant ainsi la substance de l'extérieur. L'ensemble était introduit dans un four préalablement porté à 1 100° ; la calcination durait une heure. On laissait enfin la substance se refroidir lentement dans le four éteint.

Les résultats, dont les principaux sont groupés dans le tableau ci-dessous, confirment les premières expériences de conductibilité faites sur le sulfure de zinc préparé par la méthode d'auto-réaction de Coustal (tableau II).

Tableau II

Intensités relatives du courant de conductibilité et intensités relatives de luminescence			
Métaux ajoutés	Concentration (dans 1 g. de sulfure)	Conductibilités en lumière de Wood	Luminescences en lumière de Wood
Aucun	0	1	1
Fer	$5 . 10^{-5}$	0,86	0,25
Cobalt	$5 . 10^{-6}$	0,90	0,25
Nickel	$5 . 10^{-6}$	0,90	0,20

Explication du phénomène de l'extinction par les transferts d'activation. — Dans cette explication, nous admettons que l'énergie d'activation du centre luminogène peut être transférée à une molécule dans laquelle est engagé un ion de fer, cobalt ou nickel, ou à un de ces ions mêmes.

Les métaux du groupe du fer sont, comme on le sait, des métaux à sous-groupe électronique interne incomplet ; les électrons internes sont liés au noyau par un couplage presque aussi lâche que les électrons périphériques. Il est bien connu que ces métaux peuvent absorber des quanta de lumière visible.

A. A. Guntz a d'ailleurs attiré l'attention sur le rôle spécial que paraissent avoir dans la luminescence des sulfures les éléments de transition de la classification de Mendeleïeff. Dans le cas des solutions fluorescentes, la possibilité d'un transfert d'activation entre molécules différentes a été mise en évidence par J. Perrin (10) : il suffit que les bandes d'absorption des différentes molécules soient voisines, ce qui correspond à des fréquences d'activation peu différentes, à la résonance.

Nous avons, pour plus de sûreté, vérifié par spectrographie que les sulfures de zinc au fer, au nickel, ou au cobalt présentent une forte absorption dans les régions spectrales d'excitation du sulfure de zinc exempt d'addition extinctrice (violet et début d'ultra-violet). Ces produits pulvérulents étaient placés dans des petites cuves à faces parallèles (d'une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre) fortement éclairées et l'on utilisait un spectrographe très lumineux.

Cherchons maintenant à évaluer approximativement les distances maxima de transfert. Le produit qui s'est révélé le plus sensible est celui contenant du cobalt à la concentration de 1.10^{-6} g. de cobalt par gramme de sulfure de zinc ; l'intensité de luminescence de la substance était réduite aux 6/10 de sa valeur en l'absence de cobalt (voir tableau I) ; la perte pour la somme de lumière doit être voisine également de 4/10 (voir remarque 2 du même tableau).

1 cm³ de sulfure de zinc pèse sensiblement 4 g. ; il contient 4.10^{-6} g. de cobalt, soit environ $\frac{4.10^{-6}.6.10^{23}}{60} = 4.10^{16}$ atomes réels de cobalt. Soit alors x la distance maximum de transfert ; la luminescence est éteinte, du fait du transfert, dans le volume :

$$4.10^{16}.\ \frac{4}{3}\pi x^3 = 1{,}6.10^{17}x^3$$

et l'on a sensiblement :

$$\frac{1{,}6.10^{17}x^3}{1} = \frac{1-0{,}6}{1} = 0{,}4$$

$$x = 130\ \text{Å}.$$

Ainsi, cette protection s'effectue au travers de plusieurs dizaines de mailles du réseau. Remarquons que, en ce qui concerne les distances de transfert à envisager pour la fluorescéine en solution aqueuse, on est conduit, par l'étude de la baisse du rendement avec la concentration, à envisager des distances de transfert de l'ordre de 80 Å. Il semble donc que, dans le phénomène d'extinction des sulfures phosphorescents par les métaux du groupe du fer, on assiste à des transferts sur des distances encore plus grandes.

Comme nous l'avons déjà dit, le simple transfert d'énergie du centre luminogène excité à un centre de fer, cobalt ou nickel, suffit à expliquer l'extinction, car, comme l'ont montré Lenard et d'autres expérimentateurs, ces derniers centres sont peu ou pas photoluminescents. La désactivation ultérieure de ces centres se ferait sous forme thermique, mettant par exemple en jeu une succession de niveaux entraînant des émissions de quanta de faibles fréquences.

La question se pose de savoir à quel moment s'effectue le passage de l'énergie du centre luminescent au centre d'extinction. Le plus normal est d'admettre que ce transfert se fait au moment même où va s'effectuer le retour de l'électron de phosphorescence au centre luminogène, après qu'il a été extrait de son niveau de fixation momentanée dans le réseau. A ce moment, l'énergie d'activation du centre luminogène passe au centre extincteur et le centre luminogène reprend son état normal. J'ai fait des essais dans l'air liquide qui semblent confirmer ce point particulier :

On sait que lorsqu'on insole à la lumière de Wood, au travers d'un vase de Dewar non argenté, du sulfure de zinc maintenu à la température de l'air liquide, ce sulfure présente une belle luminescence brève ; mais en masquant la lumière excitatrice, on n'observe pas de phosphorescence durable. Si l'on sort le sulfure de l'air liquide et qu'on le laisse se réchauffer sans réinsolation, il y a une émission lumineuse intense : c'est un phénomène de thermoluminescence ; tout se passe comme si, aux basses températures, les électrons de photoluminescence brève pouvaient seuls revenir sur leur niveau de départ.

Or, si l'on compare les intensités de luminescence brève dans l'air liquide pour le ZnS(Cu) et le ZnS(Cu + Fe) d'une part, et d'autre part les intensités de thermo-luminescence après réchauffement pour ces mêmes sulfures, on trouve que ces deux intensités sont sensiblement réduites dans le même rapport et cela pour des temps très variables avant le réchauffement ; ceci paraît impliquer que la désactivation se produit au moment du retour à l'état normal du centre luminogène, car, sans cela, on devrait avoir pour le sulfure au fer une émission de thermoluminescence beaucoup plus réduite que l'émission de luminescence brève.

J'ai voulu rechercher s'il y avait des différences entre les spectres d'émission de luminescence des ZnS(Cu) avec ou sans addition de métaux du groupe du fer. On sait que ces spectres d'émission des sulfures phosphorescents sont très étalés ; les bandes, très diffuses, ont des largeurs de plusieurs centaines d'angströms et les limites sont très difficiles à préciser.

La largeur considérable de ces bandes d'émission tient à de multiples causes, notamment au fait que les centres luminescents sont placés dans le champ électrique intense interionique du réseau dans des conditions qui ne sont pas d'ailleurs identiques pour tous les centres ; les niveaux énergétiques externes s'en trouvent fortement modifiés ; mais les énergies d'oscillations atomiques interviennent aussi, qui ne sont pas nettement quantifiées à cause des interactions avec les atomes voisins.

Dans le cas actuel, il semble bien qu'il y ait des changements nets dans les spectres d'émission par l'adjonction de fer. Ce serait évidemment l'importance des interactions entre les centres luminogènes et les centres extincteurs au fer qui pourrait varier avec les longueurs d'onde le long de la bande d'émission.

CHAPITRE II

Action sensibilisatrice aux rayons rouges et infra-rouges des métaux du groupe du fer sur les sulfures phosphorescents.

J'ai constaté que la présence de traces de fer, nickel, cobalt dans le ZnS *avant la calcination, outre l'effet d'affaiblissement de l'éclat de luminescence qui vient d'être étudié, produit aussi une forte sensibilisation à l'action extinctrice des rayons de grande longueur d'onde.* Ce fait, accompagnant la présence des métaux du groupe du fer, n'avait pas encore été signalé.

Mes observations ont porté principalement sur certains produits à teneurs en fer, nickel ou cobalt relativement faibles, ayant servi dans l'étude précédente :

ZnS(Cu + Fe) à 7.10^{-5} g. de cuivre et 5.10^{-5} g. de fer par gramme de sulfure ;

ZnS(Cu + Co) à 7.10^{-5} g. de cuivre et 5.10^{-6} g. de cobalt par gramme de sulfure ;

ZnS(Cu + Ni) à 7.10^{-5} g. de cuivre et 5.10^{-6} g. de nickel par gramme de sulfure.

Tous ces produits présentent encore une assez belle luminescence à la lumière de Wood ; mais si l'on cherche à les exciter à l'aide d'une lampe à incandescence riche en radiations rouges, on constate que les intensités initiales de luminescence sont très faibles (tableau III) :

Tableau III

Produits	Intensités sous lumière Wood	Intensités sous lumière blanche
ZnS (Cu,Fe)	0,25	0,02
ZnS (Cu,Co)	0,25	0,02
ZnS (Cu,Ni)	0,20	0,02

Pour éclaircir ce phénomène, je me suis proposé tout d'abord de tracer les courbes de déclin de luminescence de ces produits excités à saturation par la lumière de Wood, d'une part sans faire agir les rayons rouges et, d'autre part, sous l'action constante d'un faisceau de rayons de longueurs d'onde s'étendant entre 0,71 μ et 0,64 μ. La source de lumière rouge était une lampe à incandescence masquée par un verre-écran fortement chargé en oxyde de cuivre. La faible diffusion de cette lumière rouge sombre par les sulfures n'intervenait pas d'une manière appréciable dans les mesures et il fut inutile de l'éliminer par un écran.

J'ai étudié, en même temps que les sulfures de zinc à additions étrangères dont je viens de parler, un sulfure de zinc à 7.10^{-5} g. de cuivre (par gramme de sulfure de zinc) sans addition étrangère et préparé dans les mêmes conditions que les autres.

Les mesures d'intensités de phosphorescence ont été faites à l'aide d'un photomètre spécial à glazebrooks permettant de juxtaposer parfaitement à une large plage de sulfure de zinc la plage étalon à éclairement variable ; son fonctionnement s'est montré des plus satisfaisants pour une période de déclin s'étendant entre 1/2 minute et plusieurs heures. Cet appareil et son mode d'utilisation seront décrits dans la deuxième partie de ce travail ; j'exposerai à ce moment les conclusions que j'en ai tiré relativement à la loi et aux formules représentatives du déclin.

Les très nombreuses mesures que j'ai faites ont naturellement montré que le déclin de la phosphorescence était, pour une même substance, rendu plus rapide par la présence de lumière rouge, et ceci aussi bien pour le produit sans addition métallique que pour les autres.

L'étude du déclin permet de préciser le phénomène de la sensi-

bilisation à l'action extinctrice des rayons rouges. Je suis amené à définir, pour cela, ce que nous pourrons appeler « l'effet relatif d'extinction ».

L'effet relatif d'extinction par le rouge et l'infra-rouge à l'instant t est le rapport *e* de la somme de lumière qui disparaît pendant le temps *dt* sous l'action des rayons infra-rouges à la somme de lumière émise sans action des rayons infra-rouges. On a :

$$e = \frac{\mathfrak{J}dt - \mathfrak{J}'dt}{\mathfrak{J}dt} = 1 - \frac{\mathfrak{J}'}{\mathfrak{J}}.$$

La représentation linéaire des déclins en log tg $(\theta - \theta_0)$ et log $(t + a)$, telle que je l'exposerai dans la deuxième partie, rend particulièrement facile le calcul de $\mathfrak{J}'/\mathfrak{J}$ à différents instants : à chaque temps t correspond sur chaque droite une valeur θ qui permet le calcul de $\cos^2 \theta$ et de l'intensité à cet instant.

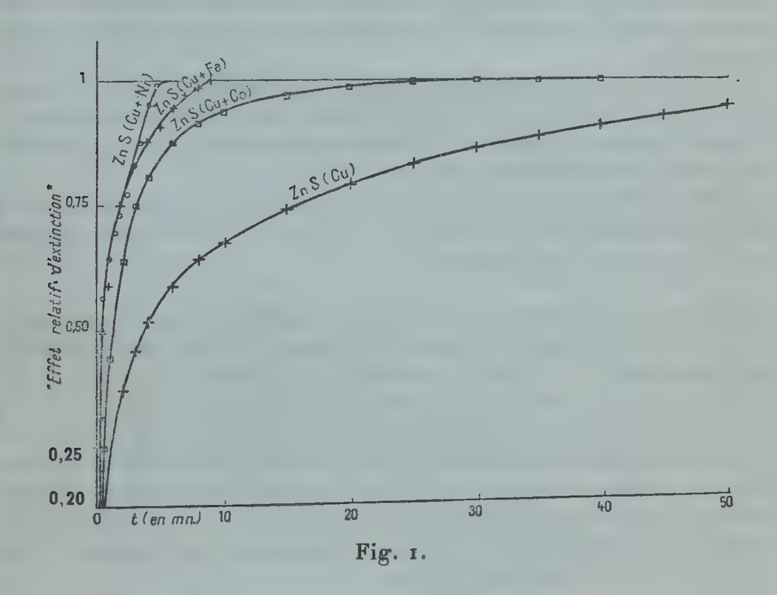


Fig. 1.

La figure 1 indique les variations de *e* en fonction du temps pour les quatre produits expérimentés.

Dans l'examen de ces courbes, il ne faut pas oublier que la concentration en fer est 10 fois plus grande que la concentration en nickel ou en cobalt. On retrouve encore ici pour l'effet relatif d'extinction par l'infra-rouge une action plus grande du nickel et du cobalt que

du fer, comme pour la réduction de l'excitation de la luminescence par les ultra-violets.

Rappel des actions des radiations de grande longueur d'onde sur les sulfures phosphorescents. — On sait que les radiations rouges et infra-rouges produisent sur les sulfures phosphorescents un curieux effet d'augmentation momentanée de la luminescence suivie d'une rapide décroissance. On peut montrer très directement que les radiations infra-rouges agissent non seulement comme accélératrices mais aussi comme extinctrices, en concentrant un faisceau infra-rouge en une tache de quelques millimètres de diamètre au milieu d'une large plage de sulfure placée dans un faisceau excitateur de lumière de Wood. Dans ces conditions, on observe avec tous les sulfures phosphorescents une tache noire sur un fond d'une belle luminosité : ce qui démontre bien qu'il n'y a pas seulement accélération, mais aussi extinction. L'effet d'accélération se met en évidence en déplaçant la plage de sulfure : il apparaît une plage lumineuse suivie d'une traînée très sombre après le passage des rayons infra-rouges.

En ce qui concerne l'accélération, on admet qu'elle est simplement due à l'extraction par les rayons de faible fréquence des électrons de phosphorescence libérés par l'excitation et momentanément fixés sur les niveaux discrets du réseau.

L'effet d'extinction semble résulter d'une action perturbatrice sur les électrons des atomes de soufre, ce qui modifie le champ au voisinage des centres luminogènes (11).

Explication proposée pour l'action sensibilisatrice aux rayons rouges et infra-rouges des métaux du groupe du fer sur les sulfures phosphorescents. — Dans les mesures précédentes, le flux du rayonnement rouge et infra-rouge utilisé était assez faible pour que la décroissance de la phosphorescence puisse être suivie pendant un temps suffisamment prolongé ; il en résultait que l'effet d'accélération par les rayons rouges et infra-rouges était masqué par le déclin normal ; il provoquait simplement une diminution de l'effet relatif d'extinction, qui n'atteint sa valeur maximum que lorsque l'effet d'accélération devient négligeable.

D'ailleurs, les transferts d'activation aux atomes de fer, nickel ou cobalt diminuent cet effet d'accélération. C'est très probablement la raison pour laquelle l'effet relatif d'extinction atteint plus rapidement son maximum pour les sulfures au fer, nickel ou cobalt que pour le produit sans addition.

Le fait que l'effet relatif d'extinction atteint rapidement son maximum pour les sulfures contenant les métaux du groupe du fer expli-

que bien que ces produits soient faiblement luminescents en lumière blanche, étant donné, d'une part, la forte proportion de radiations de grande longueur d'onde existant dans cette lumière et, d'autre part, l'effet extincteur particulièrement élevé de ces radiations sur ces sulfures.

Étude comparative des actions des différentes radiations d'un spectre continu sur les ZnS(Cu) avec ou sans addition de métaux du groupe du fer. — Si l'on projette un spectre continu sur une surface enduite d'un sulfure phosphorescent quelconque, préalablement insolé, toute la région recevant les radiations peu réfrangibles est éteinte ; cette action extinctrice se fait d'ailleurs sentir jusqu'au voisinage des régions d'excitation, vers le violet et l'ultra-violet. Mais on constate l'existence dans l'infra-rouge de deux maxima d'action. Ce phénomène résulte, comme nous l'avons vu ci-dessus : *a*) d'un effet accélérateur de la phosphorescence suivi d'une rapide décroissance (ceci, dès le début de l'action des rayons rouges et infra-rouges) ; *b*) d'un effet extincteur direct, responsable en particulier, d'après Lenard, des maxima d'action.

J'ai comparé les sulfures que j'étudiais, en utilisant comme source l'arc au charbon et comme système dispersif un prisme au sulfure de carbone. Les substances étaient insolées pendant 5 minutes, puis soumises à l'action du spectre pendant 30 secondes ; on les mettait ensuite au contact d'une plaque sensible panchromatique. Les positifs des clichés ainsi obtenus n'indiquent pas de différences sensibles, qu'il y ait ou non addition de fer, cobalt ou nickel.

Ceci est en accord avec l'hypothèse de transfert d'activation du centre luminogène au centre comportant le métal extincteur : *a*) l'énergie nécessaire à l'extraction de l'électron perturbé hors de son niveau de fixation momentanée dans le réseau devant être la même quelle que soit la nature du centre, à base de cuivre ou de fer, qui capte ensuite cet électron pour le retour à l'état normal ; *b*) l'effet d'extinction résulte d'une action directe des rayons rouges et infra-rouges sur des atomes de soufre.

DEUXIÈME PARTIE

COMPARAISON EXPÉRIMENTALE PRÉCISE ET DISCUSSION DES PRINCIPAUX TYPES DE FORMULES PROPOSÉS POUR LA LOI DE DÉCLIN NATUREL DE LA PHOSPHORESCENCE DU SULFURE DE ZINC A PHOSPHOROGÈNE CUIVRE

CHAPITRE PREMIER

Rappel des principales théories proposées pour la phosphorescence.

Le déclin naturel de la phosphorescence avec le temps a fait l'objet de nombreux travaux et bien des théories ont été émises à ce sujet. J'ai voulu mettre à nouveau à l'épreuve, par des mesures précises commencées dès le déclin et poursuivies jusqu'au seuil de visibilité, les différentes formules proposées, en opérant sur du sulfure de zinc à luminogène cuivre.

Edm. Becquerel (12), qui fit les premiers travaux importants sur la question, supposait que la lumière excitatrice provoquait la formation dans la substance d'un composé instable et que celui-ci se détruisait ultérieurement avec émission de lumière et retour à l'état chimique initial. Cette théorie photochimique de la phosphorescence a été reprise et développée par Wiedemann et Schmidt (13) et par Debierne (14) ; mais elle a le défaut de ne pouvoir donner un schéma simple et clair du mécanisme de l'absorption et de l'émission de lumière par les molécules luminescentes.

J. et F. Perrin (15) partent de la notion de « molécules actives » imaginée par Arrhenius pour rendre compte du processus des réactions chimiques. Ils supposent que certaines molécules absorbent un quantum d'énergie radiante et sont amenées ainsi dans un état activé. Elles peuvent, dans certains cas, revenir spontanément, sans aucun secours extérieur, à leur état normal, avec émission d'un quantum lumineux : il y a alors fluorescence. Mais les molécules activées peuvent, dans d'autres cas, retomber dans un nouvel état stable différent du premier, d'où elles ne sont tirées que par absorption d'un quantum d'énergie assez faible pour être emprunté à l'agitation moléculaire ou à la radiation isotherme correspondant à la température du corps : on a ainsi une sorte de « fluorescence retardée »,

Annales de Physique
12e Série, t. 2 (Juillet-Août 1947).

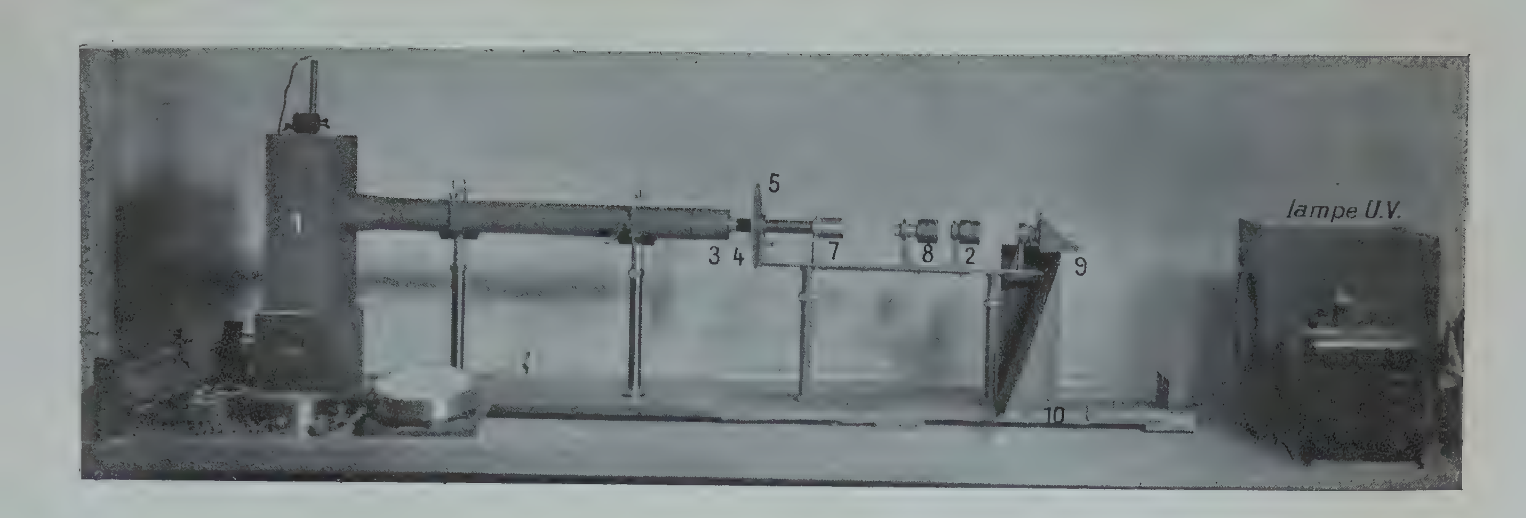


Fig. 4
(voir légende de la fig. 2).

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

qui est la phosphorescence. J. et F. Perrin ne font aucune hypothèse précisant la nature de l'état activé.

P. Lenard et Sem Seeland (16) ont, les premiers, donné une théorie électronique de la luminescence en utilisant le schéma atomique de Rutherford-Bohr. Pendant la calcination nécessaire à la préparation de la substance phosphorescente, il se formerait des centres luminogènes de constitutions et de tailles très variables où seraient associés en une sorte de complexe le luminogène et les éléments du diluant et du fondant. La radiation excitatrice apporterait l'énergie nécessaire au détachement d'un électron d'un atome luminogène du centre (Cu, par exemple). Cet électron serait capté par un atome voisin (S, O, Se, etc.), et les deux ions ainsi formés constitueraient une « paire polarisée » ; le centre serait alors excité. Sous l'influence de l'agitation thermique du centre, l'électron serait libéré, et son retour à sa place initiale s'effectuerait avec émission d'énergie de luminescence. Pour expliquer la longue durée d'émission de phosphorescence, Lenard est amené à supposer que les centres ont des vies moyennes différentes ; il admet que l'agitation thermique a d'autant moins d'action sur le centre que celui-ci est plus gros : d'où la nécessité d'envigager une très grande variété de centres.

Maurice Curie (11) a introduit dans les conceptions de Lenard la théorie des niveaux énergétiques et a montré qu'il était inutile de supposer une variété pour ainsi dire infinie de centres différents. Les électrons détachés du centre luminogène par l'excitation sont soumis au champ électrique existant entre les ions du réseau cristallin ; par suite de leur faible vitesse, ils sont rapidement arrêtés et se fixent sur des niveaux discrets d'hétérogénéité. Le retour spontané étant impossible, il est nécessaire qu'intervienne un apport d'énergie de l'extérieur par l'intermédiaire d'un choc ou d'un rayonnement. La probabilité de retour dépendra donc de la température, et aussi du temps écoulé depuis la fin de l'excitation, car les électrons fixés sur les niveaux d'hétérogénéité les moins profonds sont libérés avant les autres.

Dans ces conditions, on ne peut s'attendre à ce que les lois de déclin de l'intensité de la phosphorescence en fonction du temps puissent se représenter par des formules restant assez précises et générales tout en conservant des formes simples.

On a souvent admis, comme assez convenablement représentative des résultats expérimentaux, la formule proposée par Edm. Becquerel :

$$\mathfrak{I} = \frac{1}{(a + bt)^2} .$$

On l'obtient théoriquement en supposant le détachement complet des électrons, suivi de leur recombinaison avec un centre ionisé quelconque.

Soit, en effet, n le nombre d'électrons ou de centres ionisés présents à l'instant t. Le nombre dn d'électrons se recombinant chacun à un centre est, à la fois, proportionnel au nombre n d'électrons encore détachés à l'instant t, au nombre n de centres ionisés, et à l'intervalle de temps dt :

$$dn = -\alpha n^2 dt.$$

D'où :

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha t.$$

Et :

$$\mathfrak{I} = -k\frac{dn}{dt} = \frac{k\alpha}{\left(\frac{1}{n_0} + \alpha t\right)^2}$$

qui est la forme proposée par Edm. Becquerel.

Mais ce calcul n'est justifiable que pour le début du déclin, c'est-à-dire quand il reste encore dans les bandes de conductibilité (bandes énergétiques communes aux ions du réseau) un nombre d'électrons libres relativement grand par rapport à celui des électrons fixés sur les niveaux d'hétérogénéité. En outre, la luminescence des premières fractions de seconde doit surtout résulter de rentrées d'électrons dans les propres centres de départ, ce qui doit être représenté par une loi exponentielle à un terme.

On a bien constaté, d'ailleurs, que la loi hyperbolique du second degré ne pouvait rendre compte de la totalité du déclin : la fonction n'est pas, en général, linéaire, et même elle ne peut être représentée par une suite de segments rectilignes (Nichols et Merrit, Ives et Lukiesh).

Edm. Becquerel avait aussi indiqué comme plus satisfaisante la formule empirique :

$$\mathfrak{I}^m(t + c) = c$$

m dépendant de la température pour une même substance. De nombreux expérimentateurs s'en sont servi.

La forme $\mathfrak{I} = At^{-\alpha}$, souvent utilisée dans ces derniers temps (Coustal ; Lewschin et A. Romanowsky), n'est qu'un cas spécial de la précédente. Elle n'est pas valable pour le début du déclin puisque, pour $t = 0$, elle donne $\mathfrak{I} = \infty$. On la retrouve en admettant qu'il existe un grand nombre n de centres excités de durées de vie très variables, et que dn est inversement proportionnel au temps écoulé depuis la fin de l'excitation :

$$dn = -\frac{k}{t} n dt.$$

D'où :

$$n = ct^{-k}.$$

Par suite :

$$\mathfrak{J} = -K \frac{dn}{dt} = At^{-(k+1)} \qquad \text{avec } k > 0$$

mais on a trouvé que l'exposant $\alpha = k + 1$ pouvait être inférieur à 1, en particulier aux basses températures.

Dans le but de caractériser la vitesse du déclin par une seule constante, au moins pendant les premiers instants, G. Destriau (17) a récemment proposé la loi :

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 e^{-\frac{t}{\theta}}$$

où le facteur θ, lui-même fonction du temps, représente la vie moyenne résultante à l'instant t et dépend de la répartition statistique des durées de vie moyenne. Cette répartition n'étant pas connue, G. Destriau suppose une loi parabolique simple :

$$\theta^2 = kt$$

et :

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 e^{-c\sqrt{t}}.$$

Mais cette formule n'a été vérifiée par son auteur que pour des excitations brèves aux rayons X et pour les premiers instants de déclin.

Cette tendance à une représentation simple, qui se retrouve dans certains mémoires récents, ne pourrait se justifier que par la commodité qu'elle offre de pouvoir comparer rapidement les déclins de différentes substances à l'aide d'un petit nombre de paramètres. Pour une représentation plus précise, il faut en venir nécessairement, du fait de la complexité des phénomènes de phosphorescence, à une formule à termes multiples.

Lenard et, plus récemment, Kuppenheim (18), opérant tous deux sur un CaS(Bi) à phosphorescence très persistante, excité à saturation, ont été conduits à une expression formée d'une somme d'un grand nombre de termes exponentiels dont les coefficients dépendent de la température, du temps d'excitation, de la concentration en luminogène, etc...

Maurice Curie, admettant, comme nous l'avons vu, non pas la diversité des centres imaginée par Lenard, mais celle des modes de fixation des électrons de phosphorescence dans le réseau du diluant, arrive évidemment à la même conclusion que Lenard.

T. Muto (19) a essayé de développer en Mécanique ondulatoire des idées semblables, mais il s'est heurté, pour des modèles aussi compliqués et mal connus que les sulfures, à des difficultés insurmontables.

Remarquons enfin, avec T. Muto, que la vie moyenne dans un

certain état métastable γ doit être inversement proportionnelle au nombre de quanta thermiques ayant une énergie $h\nu = w_c - w_\gamma$, $w_c =$ énergie correspondant à une bande de conductibilité dans le réseau. Cette vie moyenne doit donc être proportionnelle à :

$$e^{\frac{\nu h}{kT}} - 1.$$

Ceci admis, et si l'on ne considère qu'une profondeur de niveau métastable, le nombre d'électrons de phosphorescence fixés sur ce niveau à l'instant t pourra être représenté par :

$$n_t = n_0 e^{-\frac{ct}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}$$

La variation de la somme de lumière en fonction du temps sera donc donnée par une formule du même type. Pour un ensemble de niveaux métastables de diverses profondeurs, on retrouve une somme d'exponentielles.

CHAPITRE II

Dispositifs expérimentaux utilisés dans les recherches antérieures.

Les dispositifs utilisés jusqu'ici pour l'étude du déclin de la phosphorescence sont très divers. La plupart des auteurs font des observations visuelles à travers des photomètres à égalisation de plages ; quelques-uns se sont servis de cellules photoélectriques. Voici quelques brèves indications à ce sujet :

Pour les phosphorescences de courtes durées, Edm. Becquerel (1865) plaçait la substance à étudier dans son « phosphoroscope » et l'examinait à travers un photomètre à nicols.

Le dispositif ne pouvait être utilisé pour les luminescences de longues durées. Dans ce dernier cas, Edm. Becquerel juxtaposait simplement à une plage enduite de la substance phosphorescente une plage à brillance variable et connue, constituée par une feuille de papier blanc éclairée par transparence à l'aide d'une source colorée placée à distance variable de la feuille.

Entre les déterminations d'Edm. Becquerel et les études relativement récentes, de nombreux expérimentateurs ont fait des mesures

de déclin, en particulier Ch. Henry (1892), Nichols et Merrit (1906), Ives et Lukiesh (1912). Les appareils utilisés étaient généralement des photomètres à écran translucide éclairé par une source étalon placée à distance variable, de préférence à un dispositif à nicols. Nichols et Merrit ont suivi les premiers instants de déclin en utilisant un disque tournant portant une couche de substance phosphorescente.

A. A. Guntz (1925) opère avec un photomètre à écran diffusant incliné à 45° sur le plan horizontal et éclairé par une source latérale placée à distance variable ; l'écran est perforé de trous au travers desquels on aperçoit l'écran phosphorescent placé au-dessous.

Lewschin et A. Romanowski (1933) se servent d'un photomètre à cube de Lummer et coins optiques.

Pour l'étude du déclin de la phosphorescence pendant les premiers instants, Lewschin (1935) associe à ce dernier appareil un disque, sur le bord duquel est fixée une bande de la substance phosphorescente. Le disque tourne à raison de 1 tour par minute autour d'un axe horizontal ; l'excitation, pratiquement instantanée (une fraction de seconde), est produite d'une manière continue lorsque la substance passe devant un point déterminé de son plan de rotation ; l'observation se fait en un autre point du même plan. Il faut remarquer que l'excitation étant de courte durée, on se trouve par conséquent fort loin de l'excitation à saturation ; or, pour opérer dans des conditions bien déterminées, il est nécessaire d'atteindre cette excitation à refus dont l'existence a été en particulier établie avec netteté par les travaux de Lenard et de son école.

Lenard et ses collaborateurs se sont naturellement aussi occupés du déclin de la phosphorescence. Dès 1912, ils utilisent à cet effet une cellule photoélectrique au potassium ; ils ont étudié à plusieurs reprises le sulfure à luminescence violette CaS(Bi). La méthode qui leur a paru la meilleure consiste à suivre l'évolution au cours du temps de la « somme de lumière » S restant accumulée dans le sulfure. Pour cela, la substance est étalée en couche mince et insolée ; puis à un instant donné du déclin, on élève rapidement sa température à l'aide d'une platine chauffante pour obtenir en un temps suffisamment court l'émission totale de phosphorescence résiduelle ; on mesure à l'électromètre la déviation correspondant à cette émission. Ayant trouvé par une série de déterminations la forme de la courbe $S = f(t)$, on en déduit celle du déclin de la brillance : $\mathfrak{B} = -\frac{dS}{dt}$. Cette méthode n'est évidemment pas directe.

CHAPITRE III

Appareils utilisés pour les recherches faisant l'objet de ce mémoire.

J'ai recherché un dispositif répondant le mieux possible aux conditions suivantes :

1° exciter la substance jusqu'à saturation ;

2° étudier le déclin dès les premières secondes (Je décrirai plus loin un dispositif à disque tournant qui m'a permis d'étudier le déclin entre 1 et 30 secondes) ;

3° amener très rapidement l'écran de comparaison à l'égalité de brillance avec la plage phosphorescente à n'importe quel moment du déclin, même lorsque celui-ci est rapide ;

4° réaliser une homogénéité parfaite de l'éclairement de l'écran, en particulier pour les éclairements faibles ;

5° utiliser un photomètre visuel permettant l'observation directe de larges plages sans le secours d'aucune lunette plus ou moins absorbante, afin de pouvoir suivre le déclin le plus loin possible ;

6° obtenir une plage phosphorescente bien homogène et d'une étendue suffisante, sans incorporation de diluants ni de colles qui pourraient avoir une influence sur l'excitation et l'émission ;

7° juxtaposer les deux plages de telle manière qu'au moment du réglage à l'égalité d'éclairement la ligne de démarcation disparaisse totalement ;

8° connaître la valeur du facteur de transmission du photomètre pour chaque réglage effectué.

J'ai repris, en le modifiant pour le mieux adapter aux conditions énumérées, un dispositif indiqué par Maurice Curie et utilisé par A. Monteiro (20) pour étudier la phosphorescence des borates de zinc au manganèse.

La source étalon était constituée par une lampe électrique à ruban de tungstène de 20 mm. de longueur et 2,2 mm. de largeur, placée dans une ampoule en quartz ; on disposait donc d'un objet lumineux d'une assez large surface, ce qui permettait de n'utiliser que la partie centrale, d'éclat très homogène, pour la formation de l'image définitive à la sortie de l'appareil. L'intensité du courant alimentant la lampe était maintenue constante à l'aide d'un rhéostat ; l'intensité lumineuse émise par le ruban de tungstène était d'environ 200 bougies sphériques.

La lampe était logée dans une caisse en aluminium afin de réduire l'échauffement. La lumière passait par un trou circulaire ménagé

dans l'une des parois de la boîte et traversait ensuite le tube d'un collimateur à la sortie duquel le faisceau était formé de rayons parallèles.

Le faisceau était alors filtré par une combinaison d'écrans transparents « Wratten E » qui lui donnait même coloration que la lumière émise par le corps phosphorescent. Puis il traversait un premier prisme de Glazebrook, qui était mobile autour d'un axe parallèle aux rayons et entraînait dans son mouvement une alidade à vernier se déplaçant le long d'un cercle gradué en degrés. Un second prisme de Glazebrook était placé au delà du premier, sa direction privilégiée étant immobilisée dans la position verticale.

Le faisceau passait ensuite au travers d'un diaphragme demi-circulaire dont le bord rectiligne était bien net. Une lentille conver-

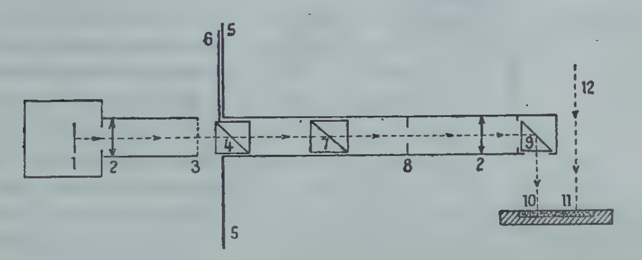


Fig. 2. — Photomètre à glazebrooks.

1. lampe du photomètre; 2, lentilles convergentes; 3, écran Wratten; 4 et 7, glazebrooks; 5, cercle gradué; 6, alidade; 8, diaphragme; 9, prisme à réflexion totale; 10, écran blanc; 11, substance phosphorescente; 12, faisceau U. V.

gente achromatique donnait de cet orifice une image, qu'un prisme à réflexion totale renvoyait sur un écran diffusant (fig. 2).

Les parois intérieures de la boîte renfermant la source et celles des tubes contenant les différents dispositifs optiques étaient soigneusement noircies.

Les avantages du glazebrook sur le nicol sont ici particulièrement nets : si les faces d'entrée et de sortie du glazebrook sont bien parallèles entre elles et normales au faisceau incident, il ne se produit pas de déplacement latéral du faisceau qui le traverse ; la rotation du cristal autour de la direction d'incidence ne modifie pas la position des rayons émergents. D'autre part, le champ de polarisation est un cône de grande ouverture, et l'orientation du plan de polarisation est la même pour des rayons de directions assez différentes : si donc le parallélisme des rayons incidents n'est pas rigoureux, on n'en obtient pas moins à la sortie du cristal un faisceau d'intensité homogène formé de rayons tous polarisés dans la même direction.

Soit $\mathfrak{J}_0$ l'intensité du faisceau lumineux tombant sur le polariseur, et θ l'angle des plans de polarisation des deux glazebrooks, l'intensité du faisceau sortant de l'analyseur est, d'après la loi de Malus, $\mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{J}_0}{2} \cos^2 \theta$.

La sensibilité du dispositif, définie par le rapport $\frac{d\mathfrak{J}}{d\theta}$, est donc égale à $-\frac{\mathfrak{J}_0}{2} \sin^2 \theta$; elle passe par un maximum pour $\theta = 45°$. La valeur de θ était connue à 1/10 de degré près, grâce au vernier solidaire du polariseur.

Je ne disposais que de glazebrooks d'environ 3 cm² de section ; cependant l'éclairement de la plage du photomètre atteignait une valeur maximum suffisante. Cet éclairement était, pour toute valeur de θ, bien homogène en tous ses points ; il diminuait d'une manière régulière et continue lorsque θ augmentait, et s'annulait rigoureusement pour $\theta = 90°$.

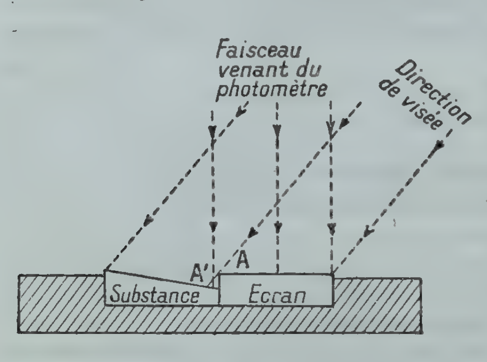


Fig. 3.

L'image donnée par le photomètre se formait sur une plaque diffusante blanche de grand albedo, en forme de demi-cercle. On l'avait obtenue par durcissement d'une pâte à grain très fin, mélange de plâtre et de magnésie délayé dans un peu d'eau. La pâte avait été introduite avant sa dessiccation dans une cavité creusée dans l'écran ; cette cavité, de forme cylindrique, d'axe perpendiculaire à l'écran, avait 35 mm. de diamètre et était partagée en deux parties égales par le plan vertical passant par son axe ; un seul des deux demi-cylindres ainsi constitués était occupé par la surface diffusante blanche dont le bord médian avait été rendu parfaitement rectiligne au moyen d'une lame de rasoir. On plaçait dans l'autre moitié de la cavité la poudre phosphorescente à étudier. Les deux plages devaient se juxtaposer rigoureusement, sans hiatus ni empiétement, le long de la ligne de démarcation, ce qui constituait un point délicat du réglage.

Un procédé d'observation qui a donné d'excellents résultats consistait à incliner *légèrement* le plan de la surface phosphorescente et la direction de visée de la manière indiquée par la figure 3 (sur laquelle les inclinaisons ont été très exagérées) ; la ligne de sépara-

tion est alors la projection A′ de l'arête A sur la surface phosphorescente, et, ainsi, un très faible empiétement de l'image photométrique sur la plage voisine n'est pas vu par l'observateur.

Afin de soustraire la substance phosphorescente à toute radiation perturbatrice entre les différentes expériences consécutives, l'ensemble des deux écrans était fixé sur le fond d'une boîte dont le couvercle était muni d'un obturateur d'appareil photographique. La figure 4 représente l'ensemble du photomètre.

La rapidité du déclin dans les premiers instants et l'obligation d'éviter, pendant la succession des mesures d'une même expérience, tout éclairage et toute lecture susceptibles de fatiguer l'œil, m'ont conduit à opérer de la manière suivante :

1° *Evaluation du temps.* — Je n'ai pu disposer d'un chronographe mais le laboratoire où j'effectuais mes recherches possédant un grand nombre de chronomètres, j'en plaçais une vingtaine verticalement côte à côte dans les alvéoles d'une boîte cloisonnée ; je pouvais ainsi commander simultanément à plusieurs d'entre eux, avec une seule main. Je mettais en marche les deux premiers au moment même où j'arrêtais l'excitation ; puis, j'appuyais sur les boutons du 2e et du 3e au moment du premier réglage du photomètre, sur ceux du 3e et du 4e au deuxième réglage, etc... ; à la dernière mesure, j'arrêtais simultanément le n^e et le premier. J'obtenais de la sorte les intervalles de temps séparant les différentes mesures ; le premier chronomètre donnait le temps total et servait de témoin ; l'écart entre son indication et la somme des lectures faites sur les autres ne dépassait pas 2 o/o pendant la première heure de déclin.

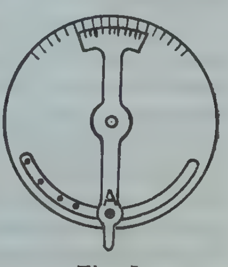


Fig. 5.

2° L'orientation du polariseur au moment d'une mesure était repérée grâce à une marque faite sur le disque par une aiguille logée en A (fig. 5), dans le levier de manœuvre de l'alidade. En appuyant sur le bouton terminant la tête de l'aiguille, on pouvait percer avec la pointe de celle-ci une feuille d'aluminium de 0,1 mm. d'épaisseur fixée au disque. L'expérience terminée, on replaçait successivement l'aiguille dans les différents trous et on lisait sur le cadran les valeurs correspondantes de θ. L'aiguille étant bien guidée en A, on revenait exactement ainsi aux positions qui n'avaient pu être repérées dans l'obscurité.

La phosphorescence était excitée à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure à enveloppe de quartz placée dans une boîte. Celle-ci ne laissait passer le rayonnement que par une fenêtre recouverte d'un verre de Wood épais et très chargé en oxyde de nickel. La lampe fonctionnant en régime bas, la lumière émise ne contenait pas de radiations

rouges. La substance était placée à 75 cm. du brûleur. Dans les conditions d'irradiation, l'excitation atteignait sa valeur de saturation au bout d'un peu moins de 10 mn. pour les corps étudiés (sulfures de zinc à luminogène cuivre).

Toutes précautions avaient été prises pour réaliser pendant les mesures l'obscurité la plus complète dans la salle d'expérience et éviter les lumières parasites ; en particulier, la région voisine de l'écran était entourée de parois noires éliminant tout reflet.

Voici quelques brefs détails sur les précautions prises et les opérations effectuées lors de chaque mesure :

La lampe à ruban de tungstène du photomètre était allumée plusieurs minutes à l'avance afin de donner au filament le temps d'atteindre une température constante; la même précaution était prise pour la source excitatrice.

L'index du vernier était placé devant la division 30° (forte transmission et sensibilité élevée du photomètre) ; puis l'obscurité était faite dans la salle et l'observateur attendait une vingtaine de minutes pour reposer ses yeux. La substance était alors démasquée et irradiée pendant dix minutes. En agissant sur l'intensité lumineuse de la lampe par l'intermédiaire du rhéostat, on réalisait l'égalité d'éclairement des deux plages ; on arrêtait l'excitation par un obturateur mécanique et, simultanément, on mettait en marche les chronomètres comme il a été indiqué plus haut ; on pouvait alors procéder à la première mesure.

L'appareil permettait de faire des déterminations dès la deuxième seconde après la fin de l'irradiation et de suivre l'évolution du déclin jusqu'à un angle du photomètre égal à 89°, correspondant par conséquent à un éclairement très faible ($\cos^2 \theta \neq 0{,}0003$). Le réglage du photomètre est évidemment délicat à effectuer vers la fin du déclin, mais l'extrême lenteur du déclin à ce moment permet, par contre, de faire dans cette région un grand nombre de mesures.

CHAPITRE IV

Recherche de la loi de déclin de la phosphorescence du sulfure de zinc à luminogène cuivre — ZnS(Cu).

Je me suis volontairement limité à l'étude précise du déclin de la phosphorescence d'un ZnS(Cu) à la température ordinaire. J'ai préparé ce produit selon la technique indiquée par A. A. Guntz (1). Sa teneur en cuivre était de 7.10^{-5} g. par gramme de sulfure ; l'addition fusible était constituée par un mélange en proportions égales de sulfate de sodium, de chlorure de sodium et de chlorure de baryum, cha-

cun de ces sels entrant dans la porportion de 1 o/o de sulfure. Le produit avait été calciné pendant une heure à 1100°. Il présentait une belle luminescence très persistante.

J'ai comparé les types de formules qui ont été indiqués plus haut :

1° Forme hyperbolique à un terme, de Edm. Becquerel :

$$\mathfrak{I} = A(t + a)^{-\alpha}$$

et les formes :

$$\mathfrak{I} = A(t + a)^{-2}$$
$$\mathfrak{I} = Ct^{-\gamma}$$

qui en sont des cas particuliers.

2° Dans cette même voie, j'ai essayé une forme hyperbolique à plusieurs termes du type relativement simple :

$$\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 + \mathfrak{I}_1(t + a)^{-m} + \mathfrak{I}_2(t + a)^{-2m} + \ldots.$$

3° Forme exponentielle proposée dernièrement, à titre de première approximation, par G. Destriau :

$$\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 e^{-k\sqrt{t}}.$$

4° Forme exponentielle à plusieurs termes du type :

$$\mathfrak{I} = B_1 e^{-k_1 t} + B_2 e^{-k_2 t} + \ldots. \qquad \text{(Lenard)}$$

Les différents coefficients numériques de ces formules étaient déterminés à l'aide de graphiques à coordonnées logarithmiques.

1. *Essai de la formule de Edm. Becquerel et des formules qui en dérivent. Emploi d'une somme de termes hyperboliques.*

Supposons vérifiée la loi proposée par Edm. Becquerel et soit, à l'instant t du déclin, θ la valeur de l'angle des plans de polarisation des glazebrooks pour l'égalité de brillance des plages du photomètre, on doit évidemment avoir :

$$\cos^2\theta = A(t + a)^{-\alpha}$$

A, a et α étant des constantes.

D'où :

$$\log \cos \theta = \frac{1}{2} \log A - \frac{\alpha}{2} \log (t + a).$$

Pour une valeur convenable de a, *log cos* θ doit donc être une fonction linéaire de *log* $(t + a)$.

Portant sur l'axe des abscisses *log* $(t + a)$ et sur l'axe des ordonnées *log cos* θ, on détermine graphiquement par essais successifs la

valeur de a pour laquelle on constate un bon alignement des points expérimentaux. La pente de la droite obtenue donne la valeur de $\frac{\alpha}{2}$ et l'ordonnée à l'origine permet de calculer A.

J'ai constaté tout d'abord que, pour le SZn(Cu) étudié, la constante a n'est pas nulle, ce qui élimine la forme : $\mathfrak{J} = Ct^{-\gamma}$ (fig. 6, a).

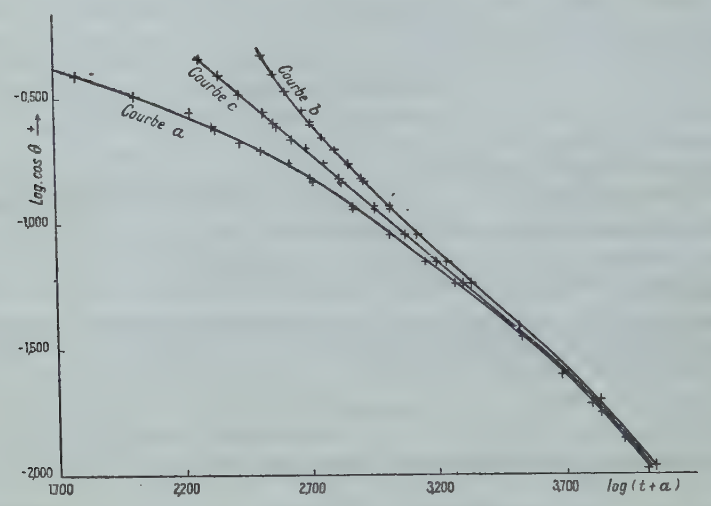


Fig. 6. — Graphiques a, b et c.

Graphique a : $a = 0$; graphique b : $a = 300$, valeur trop forte ; graphique c : $a = 160$, valeur satisfaisante. Quelle que soit la valeur attribuée à a, le graphique conserve une courbure pour les grandes valeurs de t, ce qui prouve que la correction ne doit pas porter seulement sur t.

Le déclin pendant la première demi-heure est convenablement représenté par :

$$\mathfrak{J} = A(t + a)^{-\alpha}$$

avec $a = 160$, $\alpha = 1,715$, $A = 1\,600$, à la température ambiante, ce qui élimine également la forme :

$$\mathfrak{J} = A(t + a)^{-2} \qquad \text{(voir fig. 6 et 7, } c\text{)}$$

Mais pour $t > 30$ minutes, le graphique présente une courbure qui ne peut être redressée par le seul choix de a. Procédant alors empiriquement, j'ai trouvé que l'alignement de l'ensemble de tous les points, y compris ceux correspondant à la fin du déclin, pouvait être très amélioré en corrigeant les valeurs de θ d'une quantité constante θ_0 (de l'ordre de 30′ à 1°, suivant les substances) déterminée par essais successifs,

comme cela a été fait pour a. Notons qu'il ne s'agit pas là d'une erreur systématique de lecture au photomètre, l'extinction étant bien réalisée pour $\theta = 90°$ (fig. 7, *d*).

Enfin, pour obtenir une formule tout à fait satisfaisante, j'ai été conduit à porter en ordonnées, non pas *log cos* $(\theta - \theta_0)$, mais — *log tg* $(\theta - \theta_0)$, en sorte que l'ensemble des points expérimentaux se dispose fort bien le long de la droite :

$$-\log \operatorname{tg}(\theta - \theta_0) = \frac{1}{2}\log A - \frac{\alpha}{2}\log(t + a). \qquad \text{(fig. 7, } e$$

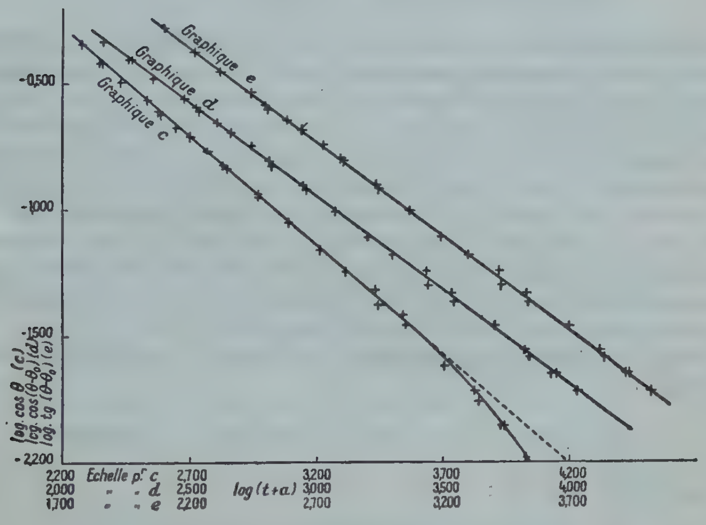


Fig. 7. — Graphiques *c*, *d* et *e*.

Partant de cette formule empirique, on peut obtenir $\cos^2 \theta$, sous la forme d'une somme de termes hyperboliques et en déterminer aisément les coefficients.

En effet, en posant pour la commodité de l'écriture :

$$\operatorname{tg}(\theta - \theta_0) = x\,; \qquad \operatorname{tg}\theta_0 = k\,; \qquad \sin\theta_0 = s\,; \qquad \cos\theta_0 = c,$$

on a successivement :

$$\operatorname{tg}\theta = \operatorname{tg}[\theta_0 + (\theta - \theta_0)] = \frac{k + x}{1 - kx}$$

$$\cos^2\theta = \frac{1}{1 + \dfrac{(k + x)^2}{(1 - kx)^2}} = \frac{(1 - kx)^2}{(1 + k^2)(1 + x^2)} = c^2\,\frac{k^2x^2 - 2kx + 1}{x^2 + 1}$$

$$\cos^2\theta = c^2\left[k^2 - \frac{2k}{x} + \frac{1-k^2}{x^2} + \frac{2k}{x^3}\ldots\right] = s^2 - \frac{2cs}{x} + \frac{c^2-s^2}{x^2} + \frac{2cs}{x^3} - \frac{c^2-s^2}{x^4} - \frac{2cs}{x^5}\text{, etc.,}$$

$$\cos^2\theta = s^2 - 2csA^{\frac{1}{2}}(t+a)^{-\frac{\alpha}{2}} + (c^2-s^2)A(t+a)^{-\alpha} + 2csA^{\frac{3}{2}}(t+a)^{-\frac{3\alpha}{2}}\ldots\ldots$$

qui conduit à la formule de déclin :

$$(1) \qquad \mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 + \mathfrak{J}_1(t+a)^{-m} + \mathfrak{J}_2(t+a)^{-2m} + \ldots$$

Remarquons bien d'ailleurs que les considérations précédentes n'ont d'autre prétention que de permettre d'obtenir commodément à partir des résultats expérimentaux les coefficients $\mathfrak{J}_0$, $\mathfrak{J}_1$, $\mathfrak{J}_2$ des différents termes d'un polynôme en $(t+a)^{-m}$ capable de représenter dans son ensemble le déclin de la phosphorescence. C'est un *procédé de calcul* auquel il ne faut pas attacher de *signification physique* réelle.

On voit donc que le déclin total ne peut être représenté par une formule à un seul terme hyperbolique, mais bien par une somme de termes hyperboliques dont le nombre, théoriquement illimité, est en pratique réduit par suite de la décroissance rapide de leurs valeurs numériques quand on s'éloigne des premiers termes.

Pour le ZnS(Cu) expérimenté, j'ai trouvé, à la température ambiante :

$$a = 100\,; \qquad \theta_0 = 30'\,; \qquad \alpha = 3/2\,; \qquad A = 400$$

et la formule devient :

$$8.10^{-5} - 35.10^{-4}(t+100)^{-0,75} + 4.10^{2}(t+100)^{-1,50} + 140(t+100)^{-2.25} - 16.10^{4}(t+100)^{-3} - 224.10^{5}(t+100)^{-3,75} + 64.10^{6}(t+100)^{-4,52} + 3\,584.10^{9}(t+100)^{-5,25} - 256.10^{8}(t+100)^{6}.$$

Le tableau IV ci-après, donne les résultats de vérifications opérées à partir d'un certain nombre de points expérimentaux répartis sur l'ensemble du déclin depuis 24 secondes après la fin de l'excitation.

Au temps $t = 24$ secondes, l'intensité expérimentale est : $\mathfrak{J}_e = 0{,}214$, la formule (1) donne *avec neuf termes* la valeur $\mathfrak{J}_c = 0{,}216$, soit un écart relatif de moins de 1 o/o.

Pour $t = 516$ secondes, le calcul des trois premiers termes seulement est nécessaire.

2. *Essai de la formule à un terme en* $e^{-k\sqrt{t}}$.

De la formule :

$$\cos^2\theta = \mathfrak{J}_0 e^{-k\sqrt{t}}$$

TABLEAU IV

Temps t	en sec.	24	62	113	173	331	516	1 046	1 862	3 250	6 404	8 359
	en min. et h.		1 min. 02	1 min. 53	2 min. 53	5 min. 31	8 min. 36	17 min. 26	31 min. 02	54 min. 10	1 h. 46 min. 44	2 h. 19 min. 19
$\mathfrak{I}_e$		0,214	0,153	0,107	0,077	0,039	0,022	0,008	0,0033	0,0013	0,0004	0,0002
Formule à terme unique hyperbolique	$\mathfrak{I}_c$	0,209	0,152	0,107	0,076	0,039	0,022	0,008	0,0034	0,0014	0,0005	0,0003
	$\Delta = \mathfrak{I}_c - \mathfrak{I}_e$	0,005	0,001	0	0,001	0	0	0	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
	$\varepsilon = \frac{\Delta}{\mathfrak{I}_c}$ en 0/0	2 0/0	0,9 0/0	0 0/0	1 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	4 0/0	10 0/0	20 0/0	34 0/0
Formule à somme de termes hyperboliques	$\mathfrak{I}_c$	0,216	0,155	0,108	0,077	0,039	0,022	0,008	0,0033	0,0013	0,0004	0,0002
	Δ	0,002	0,002	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0
	ε	1 0/0	1 0/0	1 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0

$\mathfrak{I}_e$ = intensité de phosphorescence déterminée expérimentalement ;
$\mathfrak{I}_c$ = intensité de phosphorescence donnée par la formule ;
$\Delta = |\mathfrak{I}_e - \mathfrak{I}_c|$ = écart entre les valeurs expérimentales et théoriques
$\varepsilon = \frac{\Delta}{\mathfrak{I}_c} \cdot 100$ = écart relatif exprimé en 0/0.

on tire :

$$\log \cos \theta = \frac{1}{2} \log \mathfrak{I}_0 - \frac{k}{4{,}60} \sqrt{t}.$$

En portant $\sqrt{t}$ en abscisses et *log cos* θ en ordonnées, on devrait obtenir une droite, mais le graphique ne vérifie pas cette hypothèse ; les écarts o/o deviennent rapidement très grands (voir tableau II).

3. *Essai de la forme exponentielle à plusieurs termes à exposants proportionnels au temps.*

On peut admettre qu'au bout d'un temps suffisamment grand tous les termes de la formule sont annulés sauf un, et l'expression se réduit à :

$$B_1 e^{-k_1 t}.$$

On peut alors écrire :

$$\cos^2 \theta = B_1 e^{-k_1 t}.$$

D'où :

$$\log \cos \theta = \frac{1}{2} \log B_1 - \frac{k_1 M}{2} t$$

M étant le module de transformation des logarithmes : $M = 0{,}4343$.

En portant t en abscisses et *log cos* θ en ordonnées, la partie du graphique correspondant aux plus grandes valeurs de t se présente effectivement sous la forme d'une droite de coefficient angulaire $-\frac{k_1 M}{2}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{2} \log B_1$. On peut donc évaluer graphiquement B_1 et k_1.

Cette première série de déterminations faite, on recherche le deuxième terme exponentiel en supposant qu'un peu avant l'époque qui vient d'être considérée on peut écrire :

$$\cos^2 \theta = B_1 e^{-k_1 t} + B_2 e^{-k_2 t}.$$

D'où :

$$\log (\cos^2 \theta - B_1 e^{-k_1 t}) = \log B_2 - k_2 M t.$$

Pour des valeurs de t immédiatement inférieures aux précédentes, le logarithme du crochet doit être une fonction linéaire de t ; ce qui permet d'obtenir les valeurs de B_2 et k_2 en procédant comme pour B_1 et k_1.

On opère ainsi de proche en proche jusqu'au premier point expérimental.

Le SZn(Cu) utilisé a donné :

$$\mathfrak{I} = 15 . 10^{-4} e^{-2{,}5 . 10^{-4} t} + 90 . 10^{-4} e^{-8 . 10^{-4} t} + 520 . 10^{-4} e^{-26 . 10^{-4} t}$$
$$+ 1500 . 10^{-4} e^{-90 . 10^{-4} t} + 650 . 10^{-4} e^{-300 . 10^{-4} t}.$$

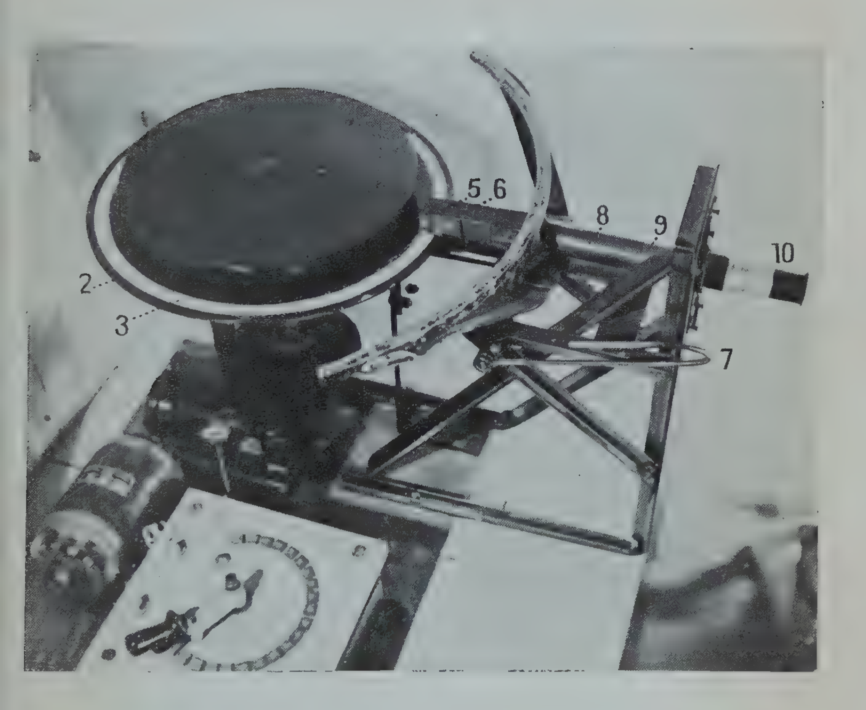


Fig. 9.
L'écran a été enlevé pour rendre visible la partie mobile
(se reporter à la légende de la fig. 8).

TABLEAU V

t	en sec. . .	24	62	113	173	331	516	1 046	1 862	3 250	6 404	8 359
t	en min. et h.		1 min. 02	1 min. 53	2 min. 53	5 min. 31	8 min. 36	17 min. 26	31 min. 02	54 min. 10	1 h. 46 min. 44	2 h. 19 min. 19
$\mathfrak{J}_e$		0,214	0,153	0,107	0,077	0,039	0,022	0,008	0,0033	0,0013	0,0004	0,0002
Formule en $e^{-k\sqrt{t}}$	$\mathfrak{J}_c$ . .	0,218	0,147	0,102	0,073	0,037	0,021	0,006	0,0014	0,0002	—	—
	Δ . . .	0,004	0,006	0,005	0,004	0,002	0,001	0,002	0,0020	0,0011	—	—
	ε . . .	2 0/0	4 0/0	5 0/0	5 0/0	6 0/0	6 0/0	33 0/0	136 0/0	supérieurs à 200 0/0		
Formule en Σe^{-kt}	$\mathfrak{J}_c$ . .	0,215	0,154	0,107	0,076	0,038	0,022	0,008	0,0036	0,0013	0,0004	0,0002
	Δ . . .	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0	0	0	0	0
	ε . . .	0,5 0/0	0,9 0/0	0 0/0	1 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0

Multipliant tous les termes par $\frac{1}{5} \cdot 10^4$, comptant le temps en heures et notant d'abord les exponentielles à décroissances les plus rapides, on a, pour le sulfure étudié et à la température ambiante :

$$\mathfrak{J} = 130e^{-108t} + 300e^{-68,4t} + 110e^{-8,76t} + 18e^{-2,88t} + 3e^{-0,9t}.$$

On voit donc que j'ai pu limiter le type de formule aux cinq premiers termes.

Voici le tableau des résultats donnés par les points expérimentaux déjà utilisés pour les autres formules. Ce tableau contient également les valeurs obtenues par application de la formule $\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 e^{-k\sqrt{t}}$ dans laquelle, pour la substance étudiée, $\mathfrak{J}_0 = 0,417$ et $k = -0,133$ (tableau V).

Conclusion.

Dans le tableau VI se trouvent rassemblés les écarts relatifs pour 100 pour les différentes formules étudiées.

Ce tableau montre d'abord que les formules à terme unique ne peuvent être utilisées qu'à titre de première comparaison des déclins des différentes substances, celles-ci étant alors caractérisées par exemple par la valeur de la constante α de la formule $A(t + a)^{-\alpha}$. Elles cessent en particulier tout à fait de convenir si l'on suit le déclin pendant un temps assez prolongé. La forme $Ct^{-\gamma}$ n'est, en outre, pas applicable au début du déclin : le graphique logarithmique ne présente une partie sensiblement rectiligne qu'en son milieu (fig. 6, *a*) : mes résultats sont donc en nette opposition avec la tendance apparue dans ces dernières années à l'utilisation de cette forme particulièrement simplifiée.

Pour une représentation plus précise, il faut en venir à une formule à termes multiples. Le type en somme d'exponentielles à exposants du premier degré en t, proposé par Lenard et ses collaborateurs, et dont la valeur a été vérifiée par eux sur un CaS(Bi), convient aussi fort bien au ZnS(Cu), ainsi qu'il résulte de mes mesures. J'ai montré que l'on peut, sans plus de difficultés dans l'établissement des formules et en arrivant à une précision au moins aussi bonne, utiliser une représentation en somme de termes hyperboliques, utilisant, il est vrai, 9 termes hyperboliques au lieu de 5 termes exponentiels.

Cependant, le type en somme d'exponentielles me paraît préférable, car il est en accord avec les théories actuellement admises pour le mécanisme du déclin de la phosphorescence, théories qui ont été rappelées plus haut ; il a, en particulier, l'avantage d'indiquer, au moins grossièrement, la répartition des durées de vie au cours du déclin, les coefficients k représentant les inverses des durées de vie moyenne.

TABLEAU VI

t en sec. . . .	24	62	113	173	331	516	1 046	1 862	3 250	6 404	8 359
t en min. et h.		1 min. 02	1 min. 53	2 min. 53	5 min. 31	8 min 36	17 min. 26	31 min. 02	54 min. 10	1 h. 46 min. 44	2 h. 19 min. 19
$A(t+a)^{-\alpha}$ . .	2	0,9	0	1	0	0	0	4	10	20	34
$\mathfrak{I}_0 e^{-k\sqrt{t}}$ . . .	2	4	5	5	6	6	33	136	—	—	—
$\Sigma B_i e^{-k_i t}$ . . .	0,5	0,9	0	1	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma \mathfrak{I}_n (t+a)^{-nm}$.	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0

Soit, en effet, au temps $t = 0$, n_0 le nombre d'électrons de phosphorescence fixés sur une certaine espèce de niveau d'énergie métastable ; le nombre d'électrons existant encore dans cet état au temps t est :

$$n = n_0 e^{-kt}.$$

L'intensité de phosphorescence, due au retour de ces électrons à leur place normale, est :

$$\mathfrak{I} = -c\frac{dn}{dt} = ckn_0 e^{-kt}.$$

Au temps $t = 0$:

$$\mathfrak{I}_0 = ckn_0.$$

Donc n_0 est proportionnel à $\mathfrak{I}_{0/k}$, c'est-à-dire à $\mathfrak{I}_0\tau$, en appelant τ la durée de vie moyenne.

Chacun des termes exponentiels $\mathfrak{I}_0 e^{-kt}$ dont se compose l'expression de $\mathfrak{I}$ correspond à une espèce déterminée de niveau d'énergie métastable. Les coefficients k représentent les inverses des vies moyennes pour chaque niveau ; et les quotients des coefficients $\mathfrak{I}_0$ par les valeurs de k correspondantes sont proportionnels aux nombres de centres des différentes espèces existant à l'instant initial du déclin.

Pour le sulfure de zinc étudié, ces nombres satisferaient, à la température ordinaire, à la répartition indiquée par le tableau VII :

Tableau VII

Répartition des centres à l'instant initial du déclin, pour le sulfure de zinc étudié.

101	centres à durée de vie moyenne	comprise entre	10 sec.	et 32 sec.
369	—	—	32 sec.	et 50 sec.
1 000	—	—	50 sec.	et 7 min.
527	—	—	7 min.	et 21 min.
281	—	—	21 min.	et 2 h. 30 min.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux de Lenard et Kuppenheim (21) pour le sulfure de calcium à luminogène bismuth. Le CaS(Bi) « normal » de Lenard, d'une très belle luminescence violette très persistante a une teneur en bismuth de 2,5 10^{-4} gr. par gramme de sulfure. Voici, déterminée à partir de résultats donnés par Lenard et Kuppenheim, la répartition des centres à la température ambiante :

TABLEAU VIII

Répartition des centres à l'instant initial du déclin, pour le CaS(Bi) « *normal* » *de Lenard.*

385	centres de durée de vie moyenne comprise entre			2 sec.	et	18 sec.
1 000	—	—	—	18 sec.	et	1 min.
897	—	—	—	1 min.	et	5 min.
779	—	—	—	5 min	et	20 min.
656	—	—	—	20 min.	et	1 h.
508	—	—	—	1 h.	et	4 h.

CHAPITRE V

Etude du déclin pendant les premiers instants.

J'ai voulu compléter mon étude par l'observation du déclin pendant les premières secondes consécutives à la fin de l'irradiation. J'ai repris pour cela le dispositif de Lewschin décrit plus haut, en le modifiant de manière à réaliser la condition essentielle d'excitation des substances jusqu'à saturation.

Un disque horizontal (fig. 8 et 9) de 32 cm. de diamètre peut tourner autour de son axe, grâce à un moteur électrique dont la vitesse de rotation est réglable et peut être maintenue constante. A la partie supérieure du disque et tout le long de la périphérie est creusée une gouttière destinée à recevoir la substance phosphorescente. Celle-ci est excitée par une lampe à vapeur de mercure munie d'un verre de Wood et placée à 1 m. au-dessus du plan du disque.

Un cache horizontal escamotable, ayant la forme d'un secteur d'angle au centre égal à 90°, peut être interposé entre la lampe et la substance, à faible distance de celle-ci, qui se trouve donc soustraite à l'excitation et commence son déclin dès l'instant où elle franchit la limite de l' « ombre » portée.

Le chariot qui commande le mouvement de l'écran entraîne également un tube placé au-dessous de ce dernier et dont une extrémité porte un prisme à réflexion totale ; lorsque l'écran est en place, le prisme se trouve à très faible distance au-dessus de la substance ; la lumière émise par celle-ci et réfléchie par le prisme pénètre dans un cube de Lummer dont une des plages se trouve ainsi éclairée ; l'autre plage reçoit, en avant de la figure, le faisceau lumineux venant du photomètre à glazebrooks décrit plus haut. Le tube contenant le cube de Lummer et le prisme coulisse dans un autre à

l'extrémité duquel est fixée une lunette de Galilée permettant l'observation des plages du cube. L'axe de la lunette peut être dirigé suivant l'un quelconque des rayons du secteur. Un plateau, de diamètre inférieur à celui du plateau principal au-dessus duquel il est placé, permet de compléter l'action protectrice de l'écran escamotable.

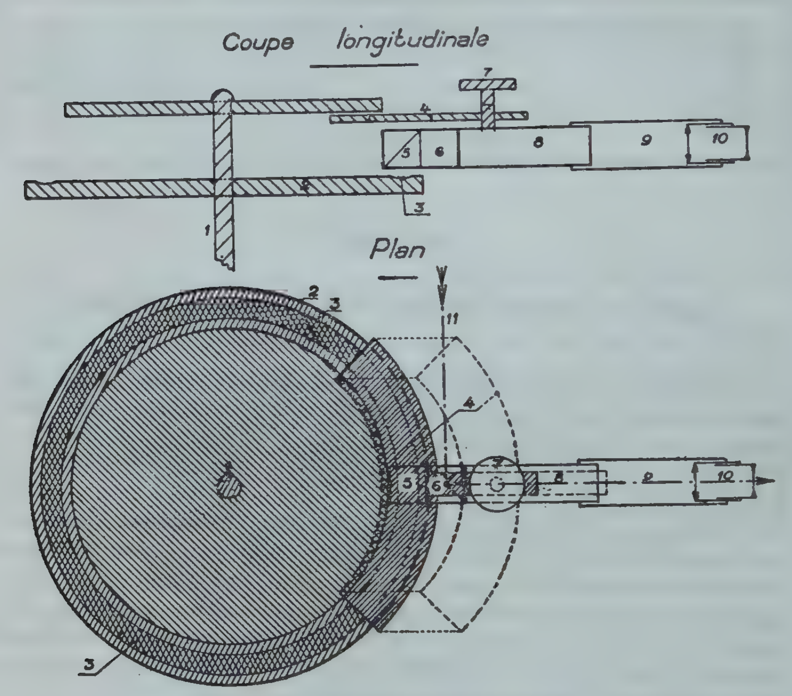


Fig. 8. — Appareil à plateau tournant.

1, axe du plateau ; 2, plateau principal ; 3, gouttière ; 4, écran escamotable ; 5, prisme à réflexion totale ; 6, cube de Lummer ; 7, commande de la partie mobile 4, 5, 6, 8 ; 8 et 9, tubes coulissant l'un dans l'autre ; 10, lunette d'observation ; 11, direction du faisceau sortant du photomètre.

On opérait de la façon suivante :

L'écran étant placé en retrait et la substance se trouvant ainsi entièrement découverte, on met le plateau en mouvement et on irradie, dans les conditions indiquées, pendant 10 minutes, temps nécessaire pour arriver à la saturation. Puis, à l'aide d'un levier approprié, on amène simultanément le prisme au-dessus de la substance et l'écran dans sa position efficace. La substance continue à recevoir l'irradiation U. V. dans toute sa partie découverte, dès

qu'elle passe sous l'écran elle commence son déclin ; tous les éléments de sa surface sont au même stade de ce déclin lorsqu'ils passent sous le prisme à réflexion totale, à condition que le mouvement de rotation du plateau soit uniforme. En pratique, la vitesse de rotation était de l'ordre de 1 tour/minute ; l'observateur disposait donc de tout le temps nécessaire pour agir sur le réglage du photomètre et amener à l'égalité d'éclairement les plages du cube de Lummer.

L'appareil a permis d'étudier le déclin à partir de la deuxième

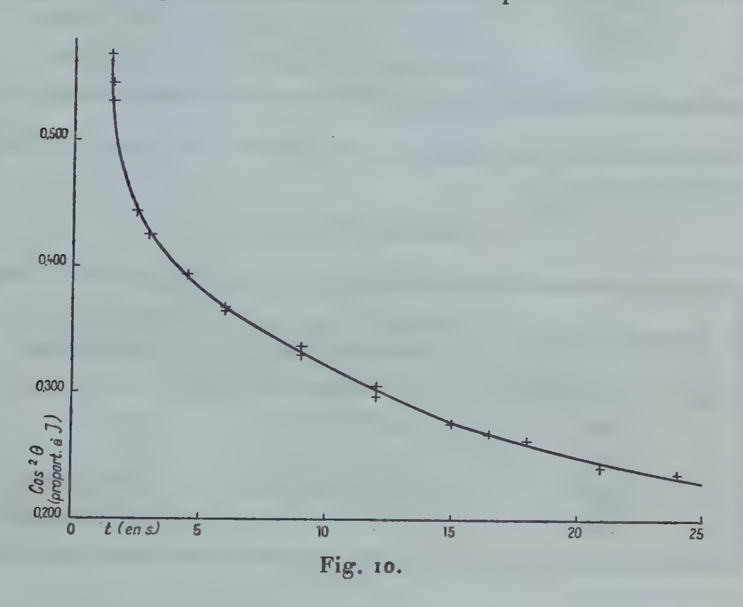


Fig. 10.

seconde et jusqu'à 30 secondes ; la figure 10 reproduit la courbe déduite des résultats obtenus.

La formule en somme d'exponentielles donnée plus haut est encore applicable ici ; l'adjonction d'un seul terme paraît suffisante (6e terme). Sa valeur est :

$$6761 . 10^{-4} e^{-1727.10^{-4}\, t}$$

ou :

$$135{,}2 e^{-621{,}7\, t}$$

par changement d'unités comme il a été indiqué plus haut, et il correspond à 19 centres de durée de vie moyenne comprise entre 2 et 7 secondes, ce qui permet de compléter le tableau VII de la page 35 :

Tableau VII *(bis)*

Nombre de centres	Durée de vie moyenne comprise entre	Moyenne des durées de vie moyenne de ces centres
19	2 sec. et 7 sec.	4,7 sec.
101	10 sec. et 32 sec.	21 sec.
369	32 sec. et 50 sec.	41 sec.
1 000	50 sec. et 7 min.	3 min. 55 sec.
527	7 min. et 21 min.	14 min.
281	21 min. et 2 h. 30 min.	1 h. 25 min.

Rappelons que l'on obtient pour le CaS(Bi) de Lenard la répartition suivante :

Tableau VIII *(bis)*

Nombre de centres	Durée de vie moyenne comprise entre	Moyenne des durées de vie moyenne de ces centres
385	2 sec. et 18 sec.	10 sec.
1 000	18 sec. et 1 min.	39 sec.
897	1 min. et 5 min.	3 min.
779	5 min. et 20 min.	12 min. 30 sec.
659	20 min. et 1 h.	40 min.
508	1 h. et 4 h.	2 h. 30 min.

CHAPITRE VI

Répartition des centres d'après leur vie moyenne.

Les tableaux précédents permettent de tracer des graphiques (fig. 11) faisant apparaître la répartition des centres en fonction de la valeur moyenne des durées de vie moyenne de chaque groupe de centre. On voit que pour les deux substances dont il est question, ce ne sont pas les « centres phosphorescents » à durées de vie les plus courtes qui sont les plus nombreux, mais ceux dont les durées de vie sont de l'ordre de quelques minutes. D'une manière plus précise, ce ne sont pas les niveaux discrets de fixation momentanée des électrons de phosphorescence de moindre énergie qui sont les plus nombreux.

La distribution autour de ces valeurs maxima a une allure statistique (*).

On devrait pouvoir atteindre la valeur des quanta $h\nu$ correspondant à ces maxima en suivant une méthode analogue à celle utilisée pour le calcul des énergies w intervenant dans la conductibilité des corps semi-conducteurs ; dans les deux cas, en effet, on est conduit à des expressions de même forme.

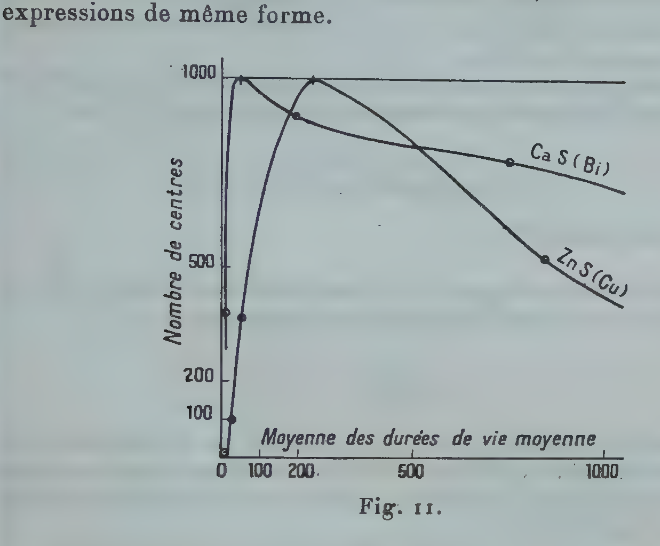


Fig. 11.

On sait que pour les corps semi-conducteurs la conductibilité σ est donnée par la formule :

$$\sigma = Ae^{-\frac{w}{KT}}$$

dans laquelle A est une constante, $K = \frac{R}{N}$ est la constante de Boltzmann, T la température absolue et w l'énergie séparant les niveaux de l'atome étranger (responsable de la conductibilité) de la base de la bande de conductibilité.

(*) Dans les schémas habituels de phosphorescence faisant intervenir une des bandes supérieures à niveaux énergétiques communs du réseau, ces considérations sont encore valables si l'on envisage que le nombre d'électrons présents à chaque instant dans cette bande doit rester très faible (sauf dans les premiers instants du déclin, c'est-à-dire pour la luminescence brève non envisagée ici). Ce nombre est d'ailleurs principalement fixé par la température ; sa variation à température constante peut être tenue pour négligeable : à chaque électron porté dans la bande correspond alors un quantum lumineux, s'il n'y a pas de processus important de retour non lumineux au centre luminogène.

La formule précédente donne :

$$\text{Log}\,\sigma = \log A - \frac{w}{KT}$$

ce qui montre que Log σ est une fonction linéaire de $\frac{1}{KT}$, le coefficient angulaire de la droite représentant — *w*. On utilise cette remarque pour déterminer graphiquement *w*. On obtient souvent, d'ailleurs, plusieurs tronçons de droites.

D'autre part, on peut admettre que la vie moyenne d'un atome dans un certain état métastable est donnée par la formule de T. Muto :

$$\tau = A(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)$$

(voir plus haut, chap. Ier).

Pour les quanta infra-rouges et à la température ordinaire, $e^{\frac{h\nu}{KT}}$ est de l'ordre de 50 et la formule se réduit pratiquement à :

$$\tau = Ae^{\frac{h\nu}{KT}}.$$

La vie moyenne correspondant au maximum de la courbe précédente (centres les plus nombreux) devrait se déplacer suivant la même loi et une détermination graphique du même genre que la précédente permettrait d'atteindre $h\nu$.

La détermination directe de $h\nu$ pour l'action accélératrice infra-rouge est rendue difficile par le fait de la coexistence de l'action extinctrice. Pour le sulfure de zinc, le maximum de l'effet d'accélération paraît être au voisinage de 1,2 μ, et équivaut, par conséquent, sensiblement à 1 électron-volt, profondeur du niveau momentané correspondant.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. A. Guntz. — *Thèse Paris* (1925).
2. Lenard. — *Handbuch der Exper. Phys.*, **1**, 351.
3. R. Coustal. — *Thèse Paris* (1931).
4. Voir en particulier N. Riehl. — Constitution du SZn phosphorescent et d'autres luminophores. *Ann. der Phys.*, **29** (1937), 636.
5. M. Curie et J. Saddy. — *C. R.*, **194** (1932), 2040.
6. R. Tomaschek. — *Ann. der Phys.*, **75** (1924), 109 et 561.
7. S. Rothschild. — *Naturwissenschaften*, **47** (1932), 850.
8. Voir en particulier : M. Curie. — Excitation de la luminescence des sulfures par transfert d'activation. *Cahiers de Phys.*, **21** (1944), 12.
9. A. H. Wilson. — *Proceed. Roy. Soc.*, **133** (1931), 458 ; **134** (1931), 277.

10. J. Perrin. — *C. R.*, **184** (1927), 1097.
11. Maurice Curie. — *Thèse Paris* (1923).
12. Edm. Becquerel. — *La Lumière*, Paris (1868).
13. Wiedemann et G. C. Schmidt. — *Ann. der Phys.* (1895).
14. A. Debierne. — *C. R.* (1906).
15. Voir en particulier : F. Perrin. — *Fluorescence*, dans n° XXII des *Actualités Scientifiques*, Hermann, Paris (1931).
16 P. Lenard et Sem. Seeland. — *Ann. der Phys.*, **28** (1909), 476.
17. G. Destriau. — *Journ. de Phys.* [4], **2** (1943), 32.
18. Kuppenheim. — *Ann. der Phys.*, **70** (1923), 81 et 113.
19. T. Muto. — *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Research* Tokyo, (1935), 613 (1936), 614.
20. A. Monteiro. — *Thèse Lisbonne* (1938).
21. Voir *Handbuch für exper. Phys.*, **1** (1928), 188.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 540, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 710. — 7-1947.

LES EFFETS DE PHOTOPHORÈSE. FAITS EXPÉRIMENTAUX. TENTATIVES D'EXPLICATION

EXPOSÉ FAIT AU SÉMINAIRE DE M. LOUIS DE BROGLIE, A L'INSTITUT HENRI POINCARÉ, LE 28 JANVIER 1947

Par PIERRE TAUZIN

SOMMAIRE. — Ce travail est relatif aux phénomènes de photophorèse ou déplacements de particules en suspension dans l'air, sous l'action d'un faisceau lumineux intense. Il est divisé en trois parties.

Dans la première partie, on décrit les faits expérimentaux : déplacement des particules dans le sens du faisceau ou en sens inverse (photophorèse longitudinale); déplacement des particules perpendiculairement à la direction du faisceau (photophorèse transversale) ; déplacement des particules sous l'action d'un faisceau intense et d'un champ électrique (électro-photophorèse) ; déplacement des particules sous l'action d'un faisceau intense et d'un champ magnétique (magnétophotophorèse) ; mouvements oscillatoires ou en hélice, qui se produisent à l'occasion des déplacements précédents.

Dans la deuxième partie, on présente quelques clichés de photophorèse transversale et d'électrophotophorèse, relatifs à des particules de cuivre.

Dans la troisième partie, on envisage les explications possibles des phénomènes en les rattachant à d'autres phénomènes classiques : pression de radiation, effet radiométrique. Les explications ainsi proposées pour la photophorèse ne sont pas satisfaisantes.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS. FAITS EXPÉRIMENTAUX

1° **Définition.** — Le mot photophorèse a été créé par Ehrenhaft (1) pour désigner les mouvements que subissent certaines particules, en suspension dans l'air, sous l'action d'un faisceau lumineux intense.

2° **Expérience fondamentale.** — La lumière d'une source intense S est concentrée en S′ (fig. 1), à l'intérieur d'une cuve C à parois transparentes, contenant les particules en suspension. En observant en S′, à angle droit de l'axe du faisceau, des aérosols de natures très diverses, on constate le fait suivant : aux déplacements classiques des particules (chute et mouvement brownien) se superposent des déplacements qui disparaissent si l'on met un verre absorbant sur le trajet du faisceau, et qui, par conséquent, sont provoqués par la lumière.

Comme source, il convient d'utiliser le soleil, l'arc électrique entre charbons, la lampe à vapeur de mercure sous pression Philips SP 500. Quant à l'objectif F, il est intéressant qu'il soit aussi ouvert que possible. C'est par exemple un objectif de projection ouvert à f/1,5 ou un

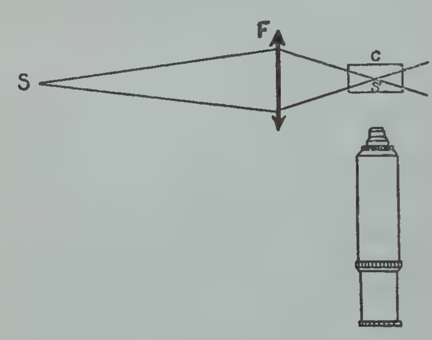


Fig. 1.

objectif de microscope de faible grossissement (ouverture numérique 0,22 ; grandissement × 10).

Whytlaw Gray (2) enfermait une fumée dans un simple ballon en verre ; la photophorèse est parfois assez intense pour être visible dans ces conditions, malgré les mouvements d'entraînement des particules par l'air. Mais on peut aussi éliminer presque complètement ces mouvements d'entraînement en utilisant des cuves à parois épaisses et de petit volume.

Dans certains cas, on peut distinguer la photophorèse à l'œil nu. Mais l'observation est beaucoup facilitée par une forte loupe, un oculaire, ou mieux, un microscope de faible grossissement.

3° **Les différents mouvements de photophorèse.** — Le critérium expérimental qui nous a servi à caractériser la photophorèse est très frappant : la photophorèse s'atténue brusquement lorsqu'on interpose sur le faisceau lumineux un verre absorbant, pour réapparaître aussitôt qu'on enlève ce verre. L'interposition du verre produit sur le mouvement l'effet d'un coup de frein.

En utilisant ce critérium, on constate l'existence de mouvements de photophorèse très variés que je vais décrire.

4° **La photophorèse longitudinale.** — Ce mouvement, le plus couramment observé, a lieu dans la direction du faisceau ; certaines particules se déplacent dans le sens du faisceau (photophorèse longitudinale positive) et d'autres en sens inverse (photophorèse longitudinale négative) (1) (3) (4).

Dans beaucoup d'aérosols on constate l'existence simultanée de particules photopositives et de particules photonégatives. Ainsi se comportent, par exemple, les fumées obtenues en faisant jaillir un arc entre électrodes d'argent (5) ou de cuivre (voir clichés 1, 2, 3, 4) dans l'azote, et les fumées obtenues par condensation des vapeurs de soufre et de sélénium au-dessus des creusets où l'on chauffe ces corps (6) (7).

Il y a toutefois une différence entre les aérosols d'argent et de cuivre, d'une part, et ceux de soufre et de sélénium, d'autre part. Alors qu'avec l'argent et le cuivre, les particules photopositives semblent être en majorité, c'est l'inverse pour le soufre et le sélénium. En règle générale, lorsque les deux mouvements coexistent, ce sont les petites particules qui sont attirées et les grosses qui sont repoussées. Diverses particules, observées à des intervalles de temps successifs, accusent une variation de leur vitesse de photophorèse ; il y en a même quelques-unes qui changent spontanément le sens de leur mouvement (8). On ignore la cause de ces variations.

Dans certains aérosols, on n'observe que des effets d'attraction : fumées issues de la combustion du bois, du tabac, du papier ; fumées d'iode, de bismuth, de thalium, de phosphore, de plomb, obtenues par vaporisation de ces corps dans l'azote (1). Dans d'autres aérosols on n'observe que des effets de répulsion. C'est le cas des aérosols de carbone obtenus en dispersant dans l'air le carbon black ou le noir d'acétylène, etc., ou en faisant brûler des corps donnant des flammes fuligineuses : essence de térébenthine (4), etc... Des effets de répulsion ont été également signalés pour les particules de potassium, de sodium, de magnésium, de cadmium, obtenues en vaporisant ces corps dans l'azote et pour les particules d'or et de mercure, produites par l'arc électrique dans l'azote (1). On peut penser que, dans un aérosol où la photophorèse ne se manifeste que dans un seul sens, les particules ont des dimensions à peu près identiques. Il est possible qu'en modifiant les conditions expérimentales de dispersion de la matière, on puisse obtenir, dans chaque cas, des particules de dimensions variées, les plus petites étant attirées, et les plus grosses repoussées, conformément à la règle énoncée plus haut.

La photophorèse longitudinale se produit d'une façon générale pour les aérosols issus de corps colorés (exemple : brouillards formés

en pulvérisant les solutions de bichromate de potasse ou les solutions aqueuses de matières colorantes : nigrosine, méthyl orange, safranine, bleu alcalin ; suspension dans l'air des poudres fines obtenues en broyant les mêmes matières colorantes) (7). C'est l'extrémité bleue violette du spectre qui paraît la plus active, comme l'affirment Ehrenhaft (9), E. Whitall et H. W. Zieler, tandis que l'extrémité rouge ne produit aucune action notable. Effectivement, je constate régulièrement, dans mes expériences, qu'un verre vert absorbant le bleu et le violet arrête la photophorèse aussi bien positive que négative ; mais un verre bleu qui absorbe seulement le violet et laisse passer le bleu n'arrête pas complètement la photophorèse. Ehrenhaft a constaté qu'un faisceau de rayons ultra-violets solaires produit une photophorèse négative intense sur des particules de fumée de tabac. Les particules sont visibles par fluorescence (10). L'étude de la photophorèse produite par des radiations de courte longueur d'onde promet d'être intéressante ; elle ne fait que commencer.

Les particules incolores ou blanches sont totalement insensibles à la photophorèse ; exemples : particules d'eau, d'huile de vaseline, particules de magnésie obtenues par la combustion du magnésium.

En passant, remarquons que la photophorèse longitudinale ne dépend pas de la forme des particules. Nous avons vu qu'elle a lieu, aussi bien pour des particules sphériques obtenues par pulvérisation des solutions de matières colorantes, que pour les poussières irrégulières solides des mêmes colorants en suspension dans l'air.

Les forces de photophorèse sont très variables d'une particule à l'autre. D'une façon tout à fait approximative, elles sont de l'ordre de grandeur de 10^{-10} dynes, c'est-à-dire comparables au poids des particules et aux forces exercées sur elles par les champs électriques utilisés habituellement dans les expériences d'ultramicroscopie (500 volts par centimètre environ).

5° **La photophorèse transversale.** — C'est un déplacement des particules perpendiculaire à l'axe du faisceau lumineux. Il est beaucoup plus rare que la photophorèse longitudinale ; je l'ai observé dans des aérosols assez variés, mais seulement pour quelques particules isolées. Ehrenhaft l'avait signalé, en particulier, pour le sélénium (11) et Whytlaw Gray pour les particules d'arc au fer (2).

Ehrenhaft attribue ce phénomène au fait que le faisceau est inhomogène. Cette affirmation est difficile à vérifier. Nous verrons en effet qu'il n'est pas facile d'observer la photophorèse en lumière parallèle.

Il faut être prudent au sujet de ces mouvements transversaux. Par exemple, pour les fumées d'arc au fer dont parle Whytlaw Gray, il est probable qu'on se trouve tout simplement en présence d'un effet de magnétophotophorèse (voir première partie, paragraphe 7, la défini-

tion de ce mouvement) dans le champ magnétique terrestre. De même, la présence de fer à l'état d'impuretés dans les particules de certains aérosols, pourrait peut-être expliquer quelques-unes des observations.

Il n'est pas impossible non plus que certains de ces mouvements transversaux soient des effets d'électrophotophorèse (voir première partie, paragraphe 6, la définition de ce mouvement) dans le champ électrique terrestre.

Une étude rigoureuse de ces mouvements transversaux ne peut être faite qu'en éliminant l'action du champ magnétique terrestre et du champ électrique terrestre.

Enfin Whytlaw Gray a indiqué un fait curieux que j'ai moi-même observé parfois. Dans divers aérosols, quelques particules, après s'être déplacées verticalement dans le faisceau, restent en équilibre au bord supérieur, et y demeurent accrochées si l'on déplace ce faisceau parallèlement à lui-même vers le haut ou vers le bas.

6° **Electrophotophorèse.** — Ce mouvement existe pour certaines particules sous l'action combinée d'un champ électrique et d'un faisceau lumineux intense.

On l'observe avec le montage de la figure 1 ; mais la cuve à particule C doit être munie d'électrodes pour l'application du champ électrique, que l'on peut prendre, pour fixer les idées, compris entre quelques volts et plusieurs centaines de volts par centimètre.

Expérimentalement, le phénomène se présente ainsi : la vitesse de déplacement de quelques particules, sous l'action du champ électrique, diminue lorsqu'on met un verre absorbant sur le faisceau lumineux ; elle augmente pour reprendre sa valeur primitive lorsqu'on enlève le verre ; c'est cette augmentation de vitesse qui constitue l'électrophotophorèse. En toute rigueur, il faudrait vérifier qu'il s'agit là d'un mouvement bien distinct de la photophorèse pure, et que le mouvement disparaît lorsqu'on supprime le champ électrique. On peut se dispenser de faire cette vérification et rendre l'expérience plus frappante en utilisant, au lieu d'un champ électrique constant, un champ électrique alterné périodiquement. Les particules subissent alors des oscillations dans le faisceau lumineux intense sous l'action du champ électrique alterné. Lorsqu'on met le verre absorbant, l'amplitude de ces oscillations diminue instantanément. Le résidu d'oscillations qui subsiste est d'origine purement électrique ; il est dû à l'action du champ électrique alterné sur les charges électriques des particules. Bien entendu ces oscillations résiduelles n'existent pas si on a affaire à des particules électriquement neutres. On trouve, en effet, des particules électriquement neutres qui présentent l'électrophotophorèse.

Signalons enfin un dernier point. C'est la direction du champ élec-

trique qui commande le déplacement. Si l'on change de façon quelconque les directions du faisceau lumineux et du champ électrique, les particules suivent fidèlement la direction du champ électrique.

L'électrophotophorèse est extrêmement nette avec des particules de cuivre obtenues en faisant jaillir l'arc entre électrodes de ce métal dans l'azote (voir clichés 5, 6, 7, 8) ou dans l'air. On la trouve aussi pour des particules de tellure, d'antimoine, de sélénium, de fer et de nickel.

7° **Magnétophotophorèse.** — Ce mouvement présente une certaine analogie avec le précédent (12) (13) (14). On l'observe pour des particules de fer ou de nickel sous l'action combinée d'un champ magnétique qui peut être de l'ordre d'une centaine de gauss et d'un faisceau lumineux intense. Le mouvement disparaît si l'on supprime le champ. Sa vitesse s'annule pratiquement si l'on met un verre absorbant sur le trajet du faisceau.

Comme précédemment, l'on rend l'expérience plus frappante en utilisant un champ magnétique alterné. Les particules subissent des oscillations périodiques dont l'amplitude s'annule si l'on supprime le champ et diminue beaucoup si l'on met un verre absorbant sur le faisceau.

Apparemment le phénomène est assez analogue à l'électrophotophorèse ; il en diffère cependant par un point essentiel. En lumière faible, une particule, si elle est chargée électriquement, a un mouvement de translation dans le champ électrique. Par contre, en lumière faible, il n'existe pas de particules ayant un mouvement de translation dans un champ magnétique uniforme ; un morceau de matière, dans ces conditions, est toujours soumis à un couple.

Parmi les phénomènes décrits dans ce travail, la magnétophotophorèse est un des plus curieux, puisque les particules qui le subissent se comportent, dès qu'elles sont éclairées par un faisceau lumineux intense, comme le feraient de véritables pôles magnétiques libres.

La magnétophotophorèse existe pour des poussières d'alliages ferromagnétiques (par exemple alliage manganèse-bismuth), et aussi, quoiqu'à un degré bien moindre, pour des fumées de corps non ferromagnétiques tels que l'antimoine et le manganèse.

8° **Modification de la photophorèse longitudinale par un champ électrique ou magnétique.** — Ehrenhaft signale divers résultats curieux sur des particules dont il ne précise malheureusement pas la nature (12). Un champ électrique perpendiculaire à la direction du faisceau lumineux peut produire un ralentissement de la vitesse de photophorèse longitudinale. Un champ électrique alternatif de basse fréquence agit de même. Un champ magnétique perpendiculaire à la

direction du faisceau lumineux, produit, dans certains cas une augmentation, dans d'autres, une diminution de la vitesse de photophorèse longitudinale.

Enfin Grötzinger (12) a découvert un effet causé par un champ électrique alternatif de haute fréquence perpendiculaire au faisceau lumineux sur la photophorèse longitudinale des particules de sélénium et de tellure. D'après lui, la vitesse des particules photonégatives est multipliée environ par cent ; les particules photopositives ne subissent aucune action.

9° **Mouvements oscillatoires ou en hélices.** — Nous avons supposé jusqu'ici que les déplacements des particules étaient rectilignes. C'est là une approximation, et le déplacement rectiligne en question n'est qu'un déplacement moyen. D'abord, le mouvement brownien intervient pour produire des irrégularités sur les trajectoires. Mais, en outre, pour tous les mouvements précédents, l'observation visuelle et la photographie révèlent l'existence, de part et d'autre de la trajectoire moyenne, d'oscillations d'amplitude plus ou moins grande qui semblent être la projection, sur le plan d'observation, d'hélices décrites par les particules (15).

Bien des choses restent encore à préciser au sujet de l'observation de ces mouvements. Whytlaw Gray (2) et Ehrenhaft (16) les signalent à propos de la photophorèse. En réalité, ils paraissent déborder le cadre de la photophorèse. On voit d'une façon à peu près générale, pour toutes les particules qui se déplacent un peu rapidement dans un faisceau lumineux, de fines oscillations de part et d'autre de la trajectoire moyenne et cela même si ces particules ne sont pas sensibles aux phénomènes de photophorèse ([1]).

Dans certains cas, il est hors de doute que ces mouvements oscillatoires ou en hélices sont distincts du mouvement brownien. Observons par exemple des poussières de bleu alcalin 6B ou de bleu d'in duline éclairées par un faisceau solaire intense. On aperçoit des particules photopositives et photonégatives ; elles se déplacent en décrivant des oscillations de grande amplitude qui semblent correspondre à des hélices de très grands rayons. Lorsqu'on met un verre absorbant sur le faisceau, la photophorèse cesse et les hélices disparaissent ; le mouvement brownien subsiste, mais il est d'un ordre de grandeur beaucoup plus petit que le rayon des spirales.

Mais, dans d'autres cas, fort nombreux, il est très difficile de se prononcer. Observons par exemple les particules de magnésie prove-

([1]) Dans une communication postérieure à ce travail et faite à la Société Française de Physique, le 21 mars 1947, M. Ehrenhaft a émis l'idée que les mouvements en hélice sont absolument généraux et se produisent pour des particules en mouvement dans un champ de force quelconque.

nant de la combustion du magnésium et les gouttelettes d'huile de vaseline qui, les unes et les autres, sont insensibles à la photophorèse ; en mouvement un peu rapide sous l'action d'un champ électrique. elles présentent bien, au cours de leur déplacement, des oscillations de faible amplitude qui sont d'autant plus nettes que la particule reste mieux au point Toutefois, on hésite vraiment à affirmer que ces fines oscillations ne sont pas causées par le mouvement brownien.

D'une façon générale, il faudrait s'assurer que le mouvement brownien ne joue pas un rôle dans la formation de tous ces mouvements oscillatoires. A ce sujet, il serait très important de voir s'ils se produisent encore dans le vide. Ce point n'a pas été éclairci.

De même, le rôle de la lumière est à élucider dans ces phénomènes. En l'absence de lumière, une particule qui se déplace dans un champ électrique décrit-elle des spirales autour de sa trajectoire moyenne ? Peut-être répondrait-on à la question en éclairant la particule par des éclairs très brefs et convenablement espacés.

Pour ces études, il faut se protéger contre les vibrations parasites qui, comme je l'ai constaté, peuvent amplifier considérablement les mouvements vibratoires des particules.

Quelquefois ces mouvements hélicoïdaux dégénèrent; quelques particules décrivent des ellipses pendant plusieurs secondes. Ces ellipses, qui sont peut-être la projection de mouvements circulaires, peuvent devenir infiniment aplaties; la particule vibre rectilignement. J'ai observé ces mouvements d'une façon particulièrement nette au cours d'études sur les particules de fer en suspension dans l'air à des pressions de l'ordre de quelques centimètres de mercure. Il se peut que, dans ce cas, le champ magnétique terrestre joue un rôle dans le phénomène.

10° **Photophorèse en lumière parallèle.** — Les phénomènes de photophorèse sont généralement observés dans un faisceau lumineux intense et convergent. Subsistent-ils dans un faisceau parallèle ? Pour le savoir, il faudrait pouvoir résoudre un problème difficile : réaliser des faisceaux lumineux parallèles de grande intensité.

Ehrenhaft annonce que la photophorèse subsiste en lumière parallèle (1), mais il ne précise pas son montage. Quant à moi, en éclairant une cuve à particules par un étroit pinceau de rayons solaires sans objectif pour les concentrer, je n'ai pas pu observer de photophorèse appréciable sur des fumées très sensibles à la photophorèse : celles de bleu de méthylène.

11° **Photophorèse en lumière polarisée** [1]. — Cette étude est intéressante, du fait que l'onde lumineuse transporte un champ électrique

[1] Etude entreprise sur les conseils et avec l'aide de M. Cotton.

et un champ magnétique et que la photophorèse peut être modifiée par la présence d'un champ électrique ou d'un champ magnétique.

J'ai constaté (17) que lorsqu'on met un polariseur rectiligne sur le faisceau, tous les phénomènes de photophorèse subissent une baisse d'intensité corrélative de la diminution de l'intensité du faisceau, mais leur allure générale n'est pas modifiée, lorsqu'on fait tourner le polariseur. En particulier, dans l'électrophotophorèse, il y a autant de particules qui se dirigent dans le sens du champ qu'en sens inverse. De même, dans le cas de la magnétophorèse, on aperçoit toujours autant de particules se dirigeant dans le sens du champ (pôles nord apparents) que de particules se dirigeant en sens inverse (pôles sud apparents).

Enfin, il était intéressant d'étudier les mêmes phénomènes en lumière polarisée circulairement. Nous venons de voir, en effet, que le déplacement des particules sous l'action des agents suivants : champ électrique, lumière seule, lumière associée à un champ électrique ou magnétique, se produit en fines spirales autour de la direction moyenne du déplacement. J'ai donc placé une lame quart d'onde devant le polariseur, de façon que la bissectrice des axes de la lame soit parallèle au plan de polarisation du faisceau, et j'ai fait les observations dans un cas particulier, celui de la magnétophotophorèse des particules de fer lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe du faisceau ; l'action de la lumière s'ajoute alors à celle du champ et les spirales sont particulièrement nettes. L'aspect général des phénomènes en lumière circulaire est le même qu'en lumière naturelle. Le fait de tourner la lame quart d'onde de 90° pour passer de la lumière circulaire droite à la lumière circulaire gauche, ne modifie pas le mouvement de translation des particules [1].

On peut donc conclure que, d'une façon générale, la polarisation du faisceau lumineux ne modifie pas les phénomènes de photophorèse.

12° **Phénomènes de photophorèse dans les liquides.** — Ils ont été observés par Satyandra Ray, puis par Barkas (18). D'après Barkas, dans l'eau, la plupart des particules d'or, d'argent et de cuivre, sont photonégatives ; les particules d'huile sont photopositives.

13° **Effet photophorétique longitudinal des rayons X.** — Cet effet a été signalé par Barkas (18).

[1] Toutefois, le dispositif utilisé ne m'a pas permis de déterminer si le sens des spirales se trouvait inversé lorsqu'on passe de la lumière circulaire droite à la lumière circulaire gauche.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉSENTATION DE QUELQUES CLICHÉS DE PHOTOPHORÈSE LONGITUDINALE ET D'ÉLECTROPHOTOPHORÈSE

Pour illustrer cet article, on y a inséré huit clichés se rapportant aux effets de photophorèse. Ils représentent des trajectoires de particules obtenues en faisant jaillir l'arc entre électrodes de cuivre dans l'azote. La fumée ainsi produite est prélevée avec une poire et introduite dans la petite cuve d'observation.

Sur les quatre premiers clichés on voit des particules de cuivre qui sont, les unes repoussées, les autres attirées par la lumière (photophorèse longitudinale positive et négative). Les quatre autres clichés sont relatifs au phénomène d'électrophotophorèse que présentent aussi les particules de cuivre.

Le grandissement de ces clichés est de 52,1.

Clichés 1, 2, 3, 4. — Le faisceau lumineux d'éclairage est horizontal et vient de la droite ; il est issu d'une lampe Philips Philora SP 500 (filament mercuriel horizontal) et renvoyé par un prisme à réflexion totale sur un objectif de microscope d'axe horizontal (× 10, ouv. num. 0,22) qui fait l'image de la source au centre de la cuve à particules. Une cuve contenant une épaisseur de 22 mm. d'une solution de sulfate de cuivre concentration 50 g. par litre, arrête les rayons rouges et infra-rouges.

Le mouvement des particules est la résultante de la chute, verticale (direction : ↓) et de la photophorèse, positive pour les unes (direction : ←), ou négative pour les autres (direction : →). Pour les particules photopositives, la direction du déplacement résultant est la suivante : ↙. Pour les particules photonégatives, la direction de ce déplacement est : ↘.

Le faisceau lumineux est interrompu pendant 0 sec. 51, toutes les 4 sec. 60 Ainsi, le temps est marqué sur les trajectoires, qui se composent toutes d'une série de segments parcourus pendant une durée de 4 sec. 09. La longueur de la composante horizontale de ces segments, divisée par 4 sec. 09, donne la vitesse de photophorèse de la particule. La longueur de la composante verticale des mêmes segments divisés par 4 sec. 09 donne sa vitesse de chute ; de cette vitesse, on déduit le rayon a de la particule supposée sphérique. On utilise pour cela la forme classique :

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \delta g = 6\pi\eta a v, \tag{1}$$

où δ est la densité de la particule, v sa vitesse de chute, η son coefficient de viscosité.

Le tableau I résume les résultats numériques relatifs aux quatre clichés précédents. On y a affecté du signe + la vitesse de photophorèse des particules photopositives et du signe — la vitesse des particules photonégatives. On voit que, suivant une règle déjà trouvée ailleurs (7), les petites particules sont photonégatives, et les grosses sont photopositives. L'inversion de la photophorèse se produit pour une valeur du diamètre de la particule compris entre 0 μ 29 et 0 μ 31.

TABLEAU I

	Vitesse de photophorèse en microns par seconde	Vitesse de chute v en microns par seconde	Diamètre en microns calculé à partir de la formule $\frac{4}{3}\pi a^3\delta g = 6\pi\eta a v$
	Cliché 1		
Trajectoire 1 (entre *a* et *b*).	+ 90,86	36,41	0,37
	Cliché 2		
Trajectoire 1 (entre *a* et *b*).	+ 44,39	40,57	0,39
Trajectoire 2 (entre *c* et *d*).	— 10,75	19,07	0,26
Trajectoire 3 (entre *c* et *f*)	— 46,47	22,88	0,29
	Cliché 3		
Trajectoire 1 (entre *a* et *b*).	+ 52,71	25,66	0,31
Trajectoire 2 (entre *e* et *f*).	+ 23,92	29,82	0,33
	Cliché 4		
Trajectoire 1 (entre *a* et *b*).	— 76,64	13,87	0,22

Clichés 5, 6, 7 et 8. — Le faisceau lumineux d'éclairage est vertical ; il est issu d'une lampe SP 500 (filament mercuriel horizontal) placée au-dessus de la cuve et tombe sur un objectif de microscope d'axe vertical (× 10, ouv. num. 0,22). Une cuve à sulfate de cuivre d'épaisseur 27 mm. (concentration 50 g. par litre) arrête les rayons rouges et infra-rouges. L'image de la lampe se fait au milieu de la cuve. Cette dernière comporte des électrodes en laiton

donnant un champ électrique horizontal d'environ 3 000 volts par centimètre, que l'on peut inverser périodiquement au moyen d'un inverseur mécanique ; la durée d'une oscillation double du champ électrique est 2 sec. 3.

Avant d'introduire les particules dans la cuve, on met un verre absorbant sur le faisceau ; cette introduction doit se faire en lumière faible. Toujours en lumière faible, on fait agir le champ électrique, sans l'inverser, pour éliminer du champ de visée les particules électrisées.

Quand il ne reste plus que des particules électriquement neutres, on met en marche l'inversion périodique du champ et on enlève le verre absorbant. Les particules, tout en se déplaçant verticalement sous l'action combinée de la chute et de la photophorèse longitudinale, se mettent à osciller ; c'est l'électrophotophorèse. Tout se passe comme si la particule portait, quand on l'éclaire, une charge électrique qu'on peut appeler charge électrophotophorétique.

Le faisceau lumineux est interrompu toutes les deux oscillations doubles pendant un tiers environ d'une oscillation simple. Ces interruptions, dont la durée exacte est 0 sec. 51, donnent ici de nombreux renseignements.

Tout d'abord, elles montrent bien que le déplacement électrophotophorétique exige, pour se produire, la présence simultanée du faisceau et du champ électrique. Regardons par exemple, sur la trajectoire 1 du cliché 7, l'interruption *i*. Pendant cette interruption la particule n'a eu qu'un mouvement de chute ; elle s'est comportée comme si elle n'était pas chargée. Autrement dit, la composante horizontale de la demi-oscillation sur laquelle se trouve l'interruption *i* est plus courte que la composante horizontale de la demi-oscillation homologue *a* qui n'est pas interrompue ; le déplacement électrophotophorétique est plus petit pour la première composante que pour la deuxième. On fait des observations analogues sur les autres clichés.

Les mêmes interruptions précisent le signe de la charge électrophotophorétique de la particule. Cherchons par exemple les signes respectifs des particules qui parcourent les trajectoires 1 et 2 du cliché 8.

Pour avoir ce signe, il s'agit de comparer, au même instant, le sens du champ électrique et le sens du déplacement de la particule. On fait cette comparaison au moment des interruptions du faisceau.

La détermination du sens du champ électrique, au moment des interruptions du faisceau, se fait une fois pour toutes, en reliant un voltmètre aux bornes de la cuve ; pour le cliché 8, comme pour les clichés 5, 6, 7, ce champ est dirigé de gauche à droite.

Déterminons maintenant le sens du déplacement de la particule au même instant. Ce sens doit être tel, que pendant les interruptions,

Tableau II

	Vitesse de chute v_1 en microns par seconde	Diamètre en microns calculé par la formule $\frac{4}{3}\pi a^3\delta g = 6\pi\eta a v_1$	Vitesse d'électrophotophorèse v_2 en microns par seconde dans un champ de 3 000 volts/cm.	Charge d'électrophotophorèse calculée en unités électrostatiques par la formule $He = 6\pi\eta a v_2$
		Cliché 5		
Trajectoire 1.	21.97 (déduite de l'interruption *i*)	0,28	65,37 (1/2 oscillation *a*)	$-10^{-10} \times 0,32$
Trajectoire 2.	18,63 (déduite de *j*)	0,26	32,06 (1/2 oscillation *b*)	$+10^{-10} \times 0,20$
Trajectoire 3.	16,96 (déduite de *k*)	0,25	51,80 (1/2 oscillation *c*)	$-10^{-10} \times 0,22$
		Cliché 6		
Trajectoire 1.	31,15 (déduite de *i*)	0,34	65,37 (1/2 oscillation *a*)	$-10^{-10} \times 0,38$
Trajectoire 1.	34,76 (déduite de *j*)	0,36	102,37 (1/2 oscillation *b*)	$-10^{-10} \times 0,63$
		Cliché 7		
Trajectoire 1.	13,35 (déduite de *i*)	0,22	120,87 (1/2 oscillation *a*)	$-10^{-10} \times 0,46$
		Cliché 8		
Trajectoire 1.	15,01 (déduite de *i*)	0,23	53,03 (1/2 oscillation *a*)	$-10^{-10} \times 0,21$
Trajectoire 2.	27,81 (déduite de *j*)	0,32	170,21 (1/2 oscillation *b*)	$+10^{-10} \times 0,95$

la particule, qui est uniquement soumise à la chute, se déplace de haut en bas. Ainsi, il apparaît que sur la trajectoire 1 du cliché 8, les demi-oscillations interrompues, sont parcourues, en dehors des interruptions, vers la gauche. Au contraire, les demi-oscillations interrompues de la trajectoire 2 du même cliché, sont parcourues, en dehors des interruptions, vers la droite. La trajectoire 1 correspond donc à une particule négative, et la trajectoire 2 à une particule positive.

Enfin, pendant l'interruption du faisceau, qui dure 0 sec. 51, les particules sont soumises uniquement à la chute. On évalue ainsi leurs vitesses de chute, et en les supposant sphériques, on en déduit leurs rayons a.

Connaissant le rayon a d'une particule, on calcule la charge d'électrophotophorèse e à partir de la formule :

$$\text{(2)} \qquad He = 6\pi\eta a v,$$

H étant le champ électrique et v la vitesse d'électrophotophorèse.

Toutes les charges d'électrophotophorèse ainsi calculées sont environ dix fois plus petites que l'électron (voir tableau II).

Evidemment, on peut faire, contre cette façon de procéder, une série de réserves qui sont celles formulées autrefois par Millikan à l'égard des expériences d'Ehrenhaft : les particules de cuivre sont peut-être poreuses, et n'ont pas la densité qu'on leur attribue; elles ne sont peut-être pas sphériques, et ceci pourrait faire que les charges trouvées seraient en réalité beaucoup plus grandes qu'on ne se l'imagine.

Pour parer à ces critiques, nous nous proposons, dans un travail ultérieur, de vérifier le résultat du calcul, en provoquant la capture d'une charge électronique par les particules de cuivre en question. On verra si le déplacement, dans le champ électrique, de la particule portant un électron, est bien dix fois plus grand qu'il ne l'est dans le cas de l'électrophotophorèse.

TROISIÈME PARTIE

TENTATIVES D'EXPLICATION DE LA PHOTOPHORÈSE

1° **Préambule.** — L'ensemble de tous les phénomènes décrits est actuellement inexpliqué. Pour commencer, on s'est penché sur le cas apparemment le plus simple : celui de la photophorèse longitudinale pure. Est-ce une action directe de la lumière sur la matière des parti-

cules, action qui subsiste même si la particule est dans le vide ou en suspension dans un gaz quelconque? Ou bien, est-ce une action indirecte qui se produit par l'intermédiaire de l'air entourant la particule?

Pour résoudre cette question, il faudrait pouvoir mettre dans le vide des particules déjà étudiées dans l'air. C'est là un problème expérimental difficile, à peine effleuré actuellement.

Toutefois Ehrenhaft et ses élèves ont pu faire quelques expériences à pression réduite (1); les particules étudiées (particules photopositives d'argent et photonégatives de soufre) étaient en suspension dans l'air à des pressions comprises entre 760 mm. et 50 mm. La force de photophorèse qui s'exerce sur une particule était déduite de sa vitesse v par la formule :

$$F = 6\pi\eta a v. \tag{3}$$

La force F ainsi calculée s'est montrée indépendante de la pression et les auteurs ont été enclins à penser qu'il s'agissait d'une force directe, c'est-à-dire indépendante de l'air ambiant. Malheureusement la formule (3), qui s'applique bien à la pression atmosphérique, doit subir, à basse pression, des corrections difficiles à préciser et ceci rend les conclusions d'Ehrenhaft assez incertaines.

En fait, on a essayé d'assimiler la photophorèse longitudinale pure, tantôt à une force directe : la pression de radiation, tantôt à une force indirecte, l'effet radiométrique.

2° Essai d'explication de la photophorèse positive par la pression de radiation. — La pression de radiation a été mise en évidence sur de fines particules de carbone tombant en chute libre dans le vide ; ces particules sont déviées de leur chute et repoussées par la lumière. Il vient tout naturellement à l'esprit de rapprocher la photophorèse positive de ce phénomène. Les deux phénomènes sont-ils identiques? Là se pose encore le problème expérimental dont nous venons de signaler l'extrême difficulté : mettre dans le vide des particules déjà étudiées dans l'air.

Comme pis-aller, on peut essayer une solution approchée et comparer, pour une particule, la force de photophorèse positive mesurée et le résultat du calcul de la pression de radiation.

La force de photophorèse s'évalue à partir de la vitesse, par la formule :

$$F = 6\pi\eta a v.$$

Quant à la pression de radiation qui s'exerce sur une petite sphère, Debye (19), préoccupé de physique cosmique, l'avait calculée, avant la découverte des phénomènes de photophorèse. Voici le principe de ce calcul. La pression sur un élément de surface de la petite sphère s'évalue comme étant la différence entre les densités de l'énergie du

rayonnement électromagnétique présentes de part et d'autre de cet élément. Cette densité du rayonnement électromagnétique est proportionnelle en chaque point au carré du champ magnétique ou électrique de l'onde. Pour obtenir les valeurs de ces champs, on s'adresse aux équations de Maxwell. On fait ensuite l'intégrale de la pression pour l'ensemble de la surface de la sphère.

Les calculs sont longs et la formule finale d'une grande complication. Toutefois, Debye a pu obtenir des résultats approchés dans des cas limites : sphère parfaitement réfléchissante, sphère diélectrique transparente et sphère absorbante. La comparaison entre ces résultats et les valeurs des forces de photophorèse positive a été tentée par Ehrenhaft (1). Mais elle est très malaisée, car les formules de Debye s'appliquent à une radiation monochromatique, tandis que les phénomènes de photophorèse sont obtenus avec des sources intenses de rayonnement complexe.

Pour de petites sphères d'argent, Ehrenhaft annonce que la force observée et la force calculée sont du même ordre de grandeur. Mais, la question posée n'est pas résolue d'une façon satisfaisante.

3° **La pression de radiation est-elle capable d'expliquer la photophorèse négative ?** Il existe, sur cette question, une étude thermodynamique de Schidlof (20), assez sujette à caution.

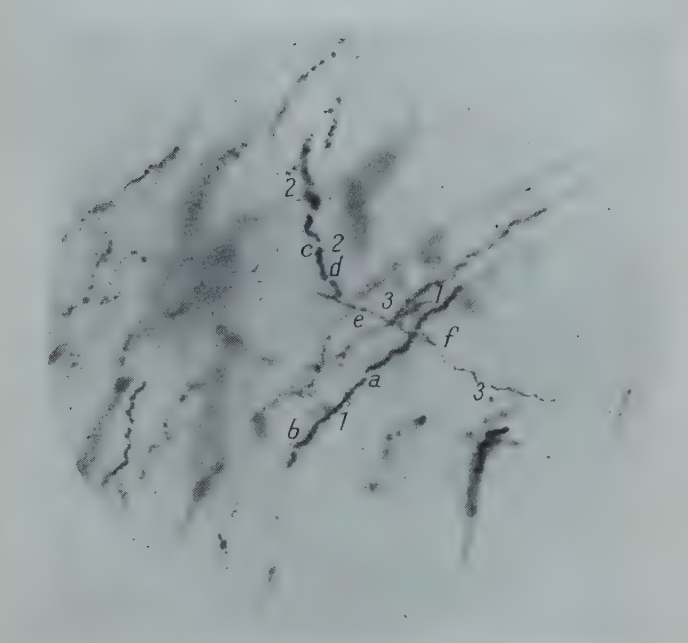
D'après Schidlof, la photophorèse négative ne peut pas être une action spécifique de la lumière sur la matière, comme l'est la pression de radiation. Pour le montrer, Schidlof raisonne par l'absurde et imagine un piston dont une face serait recouverte d'un enduit photophorétique positif et l'autre face d'un enduit photophorétique négatif. Par des dispositifs optiques et mécaniques convenables, une source envoie alternativement sur chaque face du piston un faisceau lumineux et provoque un mouvement alternatif du piston. De l'énergie est donc produite à l'aide d'une seule source de chaleur. Pour que le principe de Carnot ne soit pas violé, il faut, conclut Schidlof, que la photophorèse négative s'accompagne d'une transformation complexe de la matière qui constitue les particules ; toujours d'après Schidlof, cette transformation ne peut pas être une simple absorption parce qu'on démontre, à l'aide des principes de la thermodynamique, que la pression de radiation produit toujours des mouvements dans le sens de la propagation de la lumière.

Le raisonnement de Schildof est discutable. Tout d'abord, Schidlof admet que son mécanisme n'échange de la chaleur qu'avec une seule source : la source lumineuse. Ce point n'est pas clair, car les enduits renvoient du rayonnement dans le milieu ambiant qui joue alors le rôle de deuxième source.

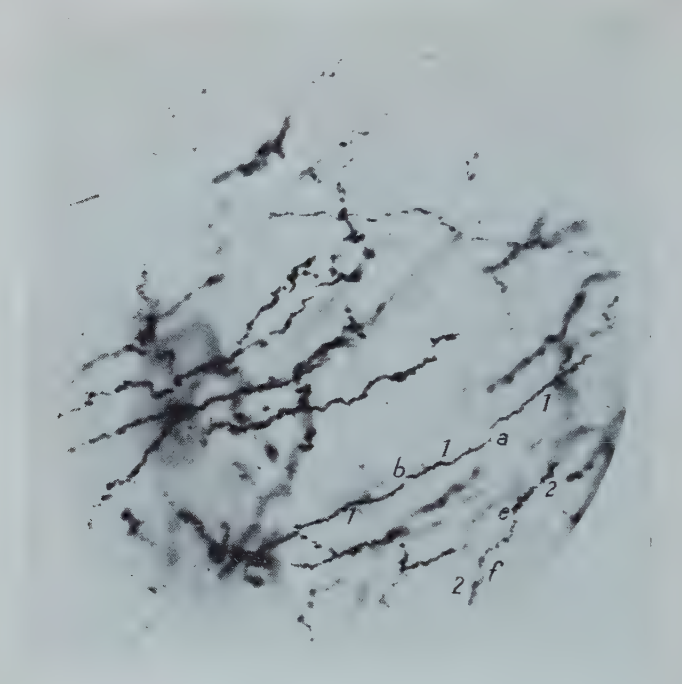
De plus, Schidlof affirme que les principes de la thermodynamique s'opposent à un mouvement d'attraction des corps par la lumière.



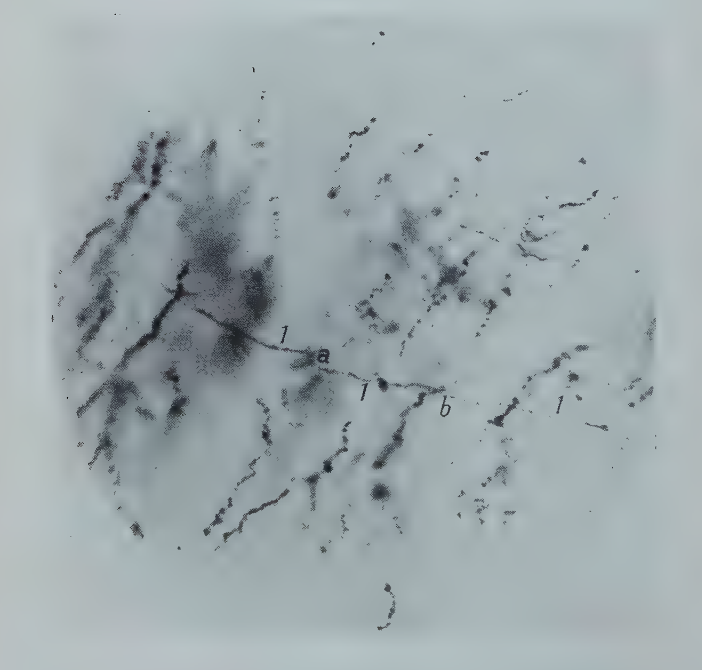
Cliché 1.



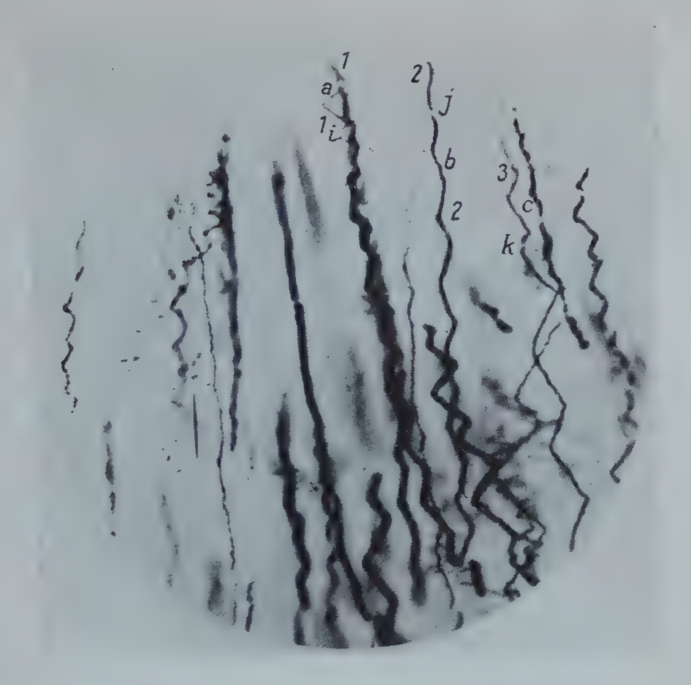
Cliché 2.



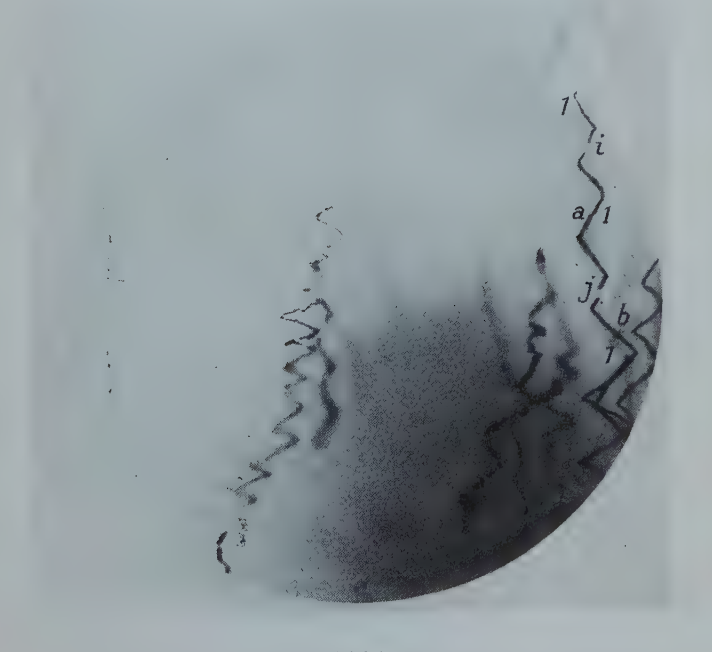
Cliché 3.



Cliché 4.

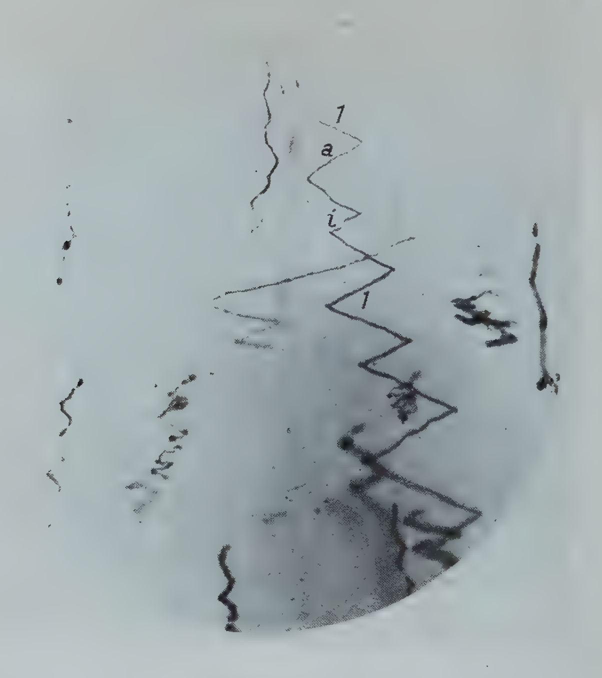


Cliché 5.

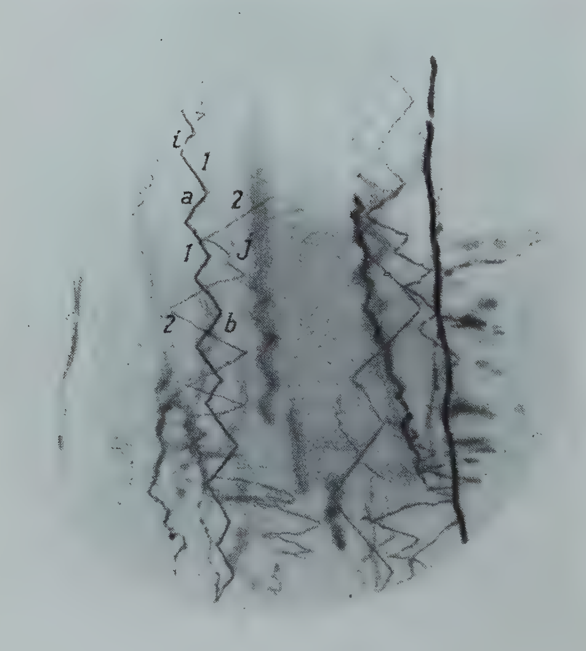


Cliché 6.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS



Cliché 7.



Cliché 8.

A ma connaissance, une telle démonstration n'existe pas pour l'instant. A supposer qu'elle soit possible, il doit être très délicat de la bâtir correctement. Si d'ailleurs cette démonstration existait, la question posée serait résolue, et le mécanisme imaginé par Schidlof perdrait tout son intérêt.

On pourrait être tenté de trouver dans le raisonnement de Schidlof un fond de vérité. L'attraction de l'enduit photophorétique négatif par la lumière entraîne en effet une conséquence curieuse se rattachant à l'optique des corps en mouvement : la lumière réfléchie par cet enduit a une longueur d'onde plus courte que la lumière incidente ; elle est revalorisée. Voilà donc un mouvement spontané qui se produit avec revalorisation d'énergie. N'y a-t-il pas là une impossibilité thermodynamique? Non, malgré l'opinion de Schidlof, à condition de trouver autre part de l'énergie dégradée : on peut supposer, par exemple, qu'il y a absorption du rayonnement par l'enduit.

Le fait d'admettre l'absorption par l'enduit photonégatif entraîne toutefois une difficulté. Suivant les propriétés de cet enduit, il se pourrait que le piston atteigne la température de la source, rayonne et n'absorbe plus. Pour éviter cela, on pourra être amené à supposer que la chaleur produite dans l'enduit se déverse dans l'atmosphère ambiante par conductibilité ou convection ; cette atmosphère joue au fond, comme je l'ai déjà dit, le rôle de source froide. La thermodynamique n'interdirait pas une explication de ce genre pour la photophorèse négative ; la chaleur absorbée par la particule se déverserait dans l'air.

Il faut remarquer ici qu'on rencontre effectivement en physique des phénomènes où un rayonnement tombant sur la matière est transformé, partie en un rayonnement plus chaud, partie en un rayonnement plus froid que le rayonnement incident. Tel est, par exemple, le phénomène de fluorescence. Une radiation monochromatique de longueur d'onde λ suffisamment grande, située dans la bande d'absorption d'un corps fluorescent, provoque bien l'émission de toute la bande de fluorescence qui peut comprendre des radiations dont les longueurs d'onde sont de part et d'autre de λ. Mais l'énergie émise sous forme de radiations plus petites que λ ne représente jamais qu'une faible proportion de l'énergie incidente. D'ailleurs, une partie de cette énergie est transformée en chaleur et réémise sous forme de radiation avec des longueurs d'ondes énormes, ce qui permet une nouvelle espèce de compensation. Enfin, la radiation fluorescée est parfaitement diffusée, ce qui correspond encore à une dégradation.

On voit donc que les raisonnements thermodynamiques ne conduisent, au fond, à aucune conclusion bien précise concernant la question posée au début de ce paragraphe. On peut, par une voie différente et dans quelques cas particuliers théoriques, essayer de répondre à cette question.

Tout d'abord, il est bien connu que si la lumière tombe sur un corps parfaitement réfléchissant, la pression de radiation produit toujours une répulsion.

Peut-il y avoir attraction lorsque le corps frappé transmet la lumière ? Dans le cas où la direction de propagation des rayons n'est pas modifiée à la traversée du corps, M. L. de Broglie indique qu'une attraction est impossible. En effet, une variation de la quantité de mouvement du corps frappé, implique une variation de signe contraire de la quantité de mouvement transportée par le faisceau. Il ne pourrait y avoir attraction du corps, que si la quantité de mouvement transportée par le faisceau avait augmenté après la traversée du corps. Or cette augmentation est impossible pour les deux raisons suivantes : il ne peut pas y avoir, dans la lumière qui a traversé le corps, davantage de photons que dans la lumière incidente ; d'autre

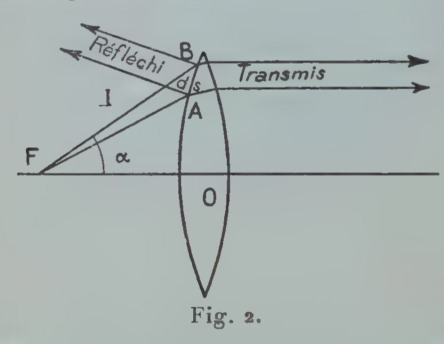


Fig. 2.

part, la vitesse de ces photons est la même avant et après cette traversée.

Il semble toutefois, que des effets d'attraction peuvent se produire, si la direction des rayons lumineux est modifiée à la traversée du corps. Considérons par exemple une source S, placée au foyer d'une lentille. La quantité de mouvement du faisceau projetée sur l'axe de la lentille est plus grande à la sortie de cette lentille. On en conclut, semble-t-il, que la lentille va avoir tendance à reculer. Mais la question est plus compliquée, car ce raisonnement néglige les réflexions multiples qui se produisent sur les deux faces de la lentille.

Je me bornerai à un cas particulier et je montrerai que si l'on tient compte de la lumière réfléchie sur la première face, et si la lentille a une ouverture inférieure à une certaine limite, elle subit une répulsion.

Soit ds une petite aire sur la première face de la lentille (fig. 2). Considérons le pinceau lumineux issu de F qui tombe sur cette aire et y apporte par seconde un ensemble de photons de masse M, et de vitesse V ; soit α l'angle de ce pinceau avec l'axe. Calculons la projec-

tion sur l'axe de la variation de la quantité de mouvement du pinceau par seconde. La fraction ρ est réfléchie ; la variation de sa quantité de mouvement est $-2MV\rho \cos \alpha$. La fraction $1-\rho$ est transmise ; la variation de sa quantité de mouvement est :

$$MV(1-\rho) - MV(1-\rho)\cos\alpha.$$

La variation totale de la quantité de mouvement est donc :

$$MV(1-\rho) - MV(1-\rho)\cos\alpha - 2MV\rho\cos\alpha.$$

Il y aura répulsion si cette expression est négative, c'est-à-dire si :

$$(1-\rho) - (1-\rho)\cos\alpha - 2\rho\cos\alpha < 0$$

(4) $$\text{ou } \cos\alpha > \frac{1-\rho}{1+\rho}.$$

Or, le pouvoir réflecteur du verre ordinaire est pratiquement constant et égal à 0,05 depuis l'incidence normale jusque vers 45°. En remplaçant ρ par cette valeur, on trouve :

$$\cos\alpha > \frac{95}{105} = 0{,}904, \quad \text{ou} \quad \alpha < 25°.$$

Ainsi si l'angle d'ouverture total 2α de la lentille est inférieur à 50°, et si l'on tient compte de la réflexion sur la première face, on trouve un effet de répulsion ; en négligeant cette réflexion, on avait trouvé un effet d'attraction.

On pourrait songer à remplacer la substance de la lentille par une substance de pouvoir réflecteur plus faible ; ainsi on diminuerait la lumière réfléchie et on abaisserait, semble-t-il, la limite de α pour laquelle il y a répulsion. Mais il faut remarquer que, si l'on n'a rien changé aux courbures des faces de la lentille, on a augmenté du même coup sa longueur focale, donc diminué son angle d'ouverture. Une inégalité analogue à (4) existe toujours pour la nouvelle lentille. Il y aura encore répulsion.

Le raisonnement précédent n'est même pas rigoureux ; il faudrait encore tenir compte des réflexions multiples qui se produisent sur les deux faces de la lentille et l'on ignore, au fond, le résultat que l'on obtiendrait.

L'étude rigoureuse de l'effet que produit la lumière sur une particule, doit être faite pour une forme quelconque de cette particule ; elle doit tenir compte de la lumière transmise, de la lumière réfléchie et diffusée, des interférences possibles entre ces divers faisceaux. Enfin, et ceci ne simplifie pas la question, on doit envisager le cas où les dimensions de la particule sont de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière [1].

[1] Dans un article sur « L'effet radiométrique négatif et la photophorèse », W. Gerlach (*Zeitsch. für Phys.*, **1** (1920), 207) indique qu'Epstein

Ceci montre combien il faut être prudent dans tous ces calculs. Je terminerai cette discussion par une conclusion, hélas peu précise : on ne sait pas, en toute rigueur, si le calcul de la pression de radiation qui s'exerce sur un corps, peut conduire à une attraction de ce corps par la lumière.

4° **Essai d'explication par l'effet radiométrique.** — Plusieurs physiciens, parmi lesquels Rubinowicz (21) d'une part, puis Laski et Zerner (22) d'autre part, se sont demandé s'il n'y aurait pas une parenté entre la photophorèse et l'effet radiométrique. En quoi consiste cet effet, découvert par Crookes ? On sait qu'il se produit lorsqu'on éclaire une mince plaque suspendue dans un gaz raréfié. Bornons-nous au cas simple où cette plaque, en mica par exemple, est noircie d'un côté. Eclairons-la, soit du côté noirci, soit de l'autre ; elle se met en mouvement mais toujours dans le même sens, comme si le côté noirci recevait toujours une impulsion. C'est que ce côté absorbe toujours plus que l'autre, et les molécules qui le frappent s'échauffent, rebondissent en augmentant leur vitesse puisque, d'après la théorie cinétique des gaz, la température d'un gaz est liée à la vitesse de ses molécules. La plaque qui a, en quelque sorte, renvoyé la molécule, recule à la manière d'un canon qui vient de tirer un projectile. En toute rigueur, on doit aussi tenir compte des chocs des molécules sur le côté non noirci, chocs qui produisent un effet de recul en sens inverse du précédent. Toutefois, les moléeules qui rebondissent sur ce côté, plus froid que l'autre, ne s'échauffent pas et conservent simplement leur vitesse sans l'augmenter. Cet effet de recul est moindre que le premier et il intervient seulement pour en diminuer l'intensité.

Ainsi, dans l'exemple précédent, le sens de déplacement de la plaque noircie est invariable dans l'espace. Comparons maintenant le sens de déplacement de la plaque et le sens de propagation du faisceau lumineux. On voit que, lorsque le faisceau tombe sur le côté noirci, la plaque fuit la lumière ; par contre, lorsque le faisceau tombe sur le côté non noirci, la plaque paraît être attirée par la lumière.

On rencontre donc, dans l'effet radiométrique tout comme dans la

(*Mitt. d. Phys. Ges. Zürich*, n° 19 (1919), 30) a démontré l'impossibilité d'expliquer un effet d'attraction par la théorie électromagnétique de la lumière. Je n'ai pas pu me procurer l'article d'Epstein ; mais je pense que ce dernier a dû raisonner sur des cas particuliers. Une démonstration rigoureuse, comme je l'envisage ici, présenterait des difficultés beaucoup plus grandes que celles rencontrées par Debye dans son travail déjà cité ; ces difficultés seraient donc pratiquement insurmontables.

photophorèse, des déplacements qui sont, soit dans le sens de propagation de la lumière, soit en sens inverse.

L'explication de la photophorèse se présente alors simplement par analogie avec celle de l'effet radiométrique. Le faisceau lumineux échauffe les particules, une molécule du gaz ambiant qui frappe une de ces particules s'échauffe et rebondit en augmentant de vitesse. La particule qui a servi d'appui à la molécule subit un effet de recul. C'est la résultante des effets de recul produits par toutes ces molécules frappant la particule qui constitue la force de photophorèse.

Il y a, ici, un point à préciser. L'effet radiométrique se produit dans un gaz raréfié, alors que la photophorèse est observée généralement à la pression atmosphérique. Autrement dit, dans l'effet radiométrique, le libre parcours moyen des molécules est supérieur à ce qu'il est dans la photophorèse. Mais il faut remarquer que, corrélativement, les plaques qui subissent l'effet radiométrique ont des dimensions bien supérieures à celles des particules qui subissent la photophorèse. Dans les deux phénomènes, si les libres parcours moyens sont différents, les valeurs du rapport du libre parcours moyen du gaz ambiant aux dimensions de l'objet frappé par la lumière sont du même ordre de grandeur, et c'est ce rapport qui conditionne les phénomènes.

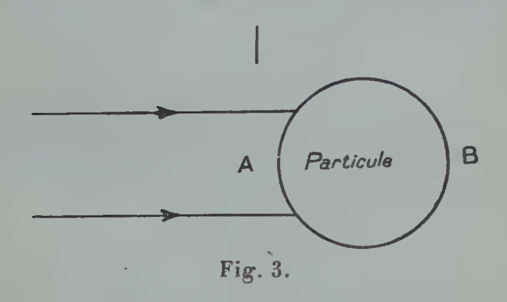


Fig. 3.

Comment, maintenant, rendre compte du fait que la force qui agit sur la particule puisse être dirigée, tantôt dans le sens de la propagation de la lumière, tantôt en sens inverse ?

On comprend facilement l'effet de répulsion : le côté A (fig. 3) qui reçoit la lumière s'échauffe davantage que le côté B et les effets de recul exercés par les molécules qui frappent le côté A, seront plus importants que ceux exercés par les molécules qui frappent le côté B. La particule se déplacera dans le sens de la propagation de la lumière.

Un effet d'attraction ne pourra se produire que si le côté B arrive à être plus chaud que le côté A. Si étrange que cela puisse paraître, cela peut arriver lorsque les conditions suivantes sont remplies : particules sphériques, faiblement absorbantes, de rayon grand vis-à-vis

de la longueur d'onde de la lumière incidente. La face A de la particule supposée sphérique joue alors le rôle d'un dioptre qui concentre la lumière au voisinage de la deuxième face B.

Pour préciser ce phénomène, supposons qu'un faisceau parallèle tombe sur la face A d'une particule sphérique d'indice supérieur à 1. Les rayons convergent en un point situé au voisinage de la deuxième face, après cette face si l'indice est compris entre 1 et 2 (fig. 4) et

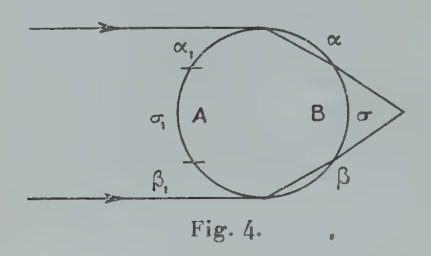


Fig. 4.

avant cette face si l'indice est supérieur à 2 (fig. 5). Dans les deux cas, il y a sur la face B une calotte σ où se trouve une accumulation de lumière. Si la matière de la sphère est faiblement absorbante, la température de la partie σ doit être supérieure à celle de la face A, et

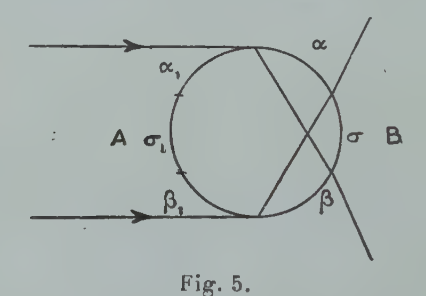


Fig. 5.

l'on peut montrer, dans ce cas, que la force radiométrique qui agit sur la face B est supérieure à celle qui agit sur la face A.

Pour nous rendre compte de ce fait d'une manière approchée, découpons sur cette face A une calotte σ_1, symétrique de σ par rapport au plan vertical du centre de la sphère. La force radiométrique sur la surface σ est très supérieure à celle exercée sur la surface σ_1. La résultante R de ces deux forces est dirigée en sens inverse du sens de propagation de la lumière. Il est vrai qu'il faut aussi tenir compte de la résultante R_1 des forces exercées sur les autres parties de la sphère : α, β, α_1, β_1. A coup sûr, cette résultante R_1 est de sens contraire à R, car les parties α et β sont moins chaudes que les parties α_1 et β_1, mais

on conçoit que R_1 doive être très faible ; les forces dont elle est la résultante s'exercent en effet sur des surfaces obliques par rapport à la direction de la lumière, et les composantes de ces forces dans cette direction sont donc très faibles ; leur résultante R_1 l'est également.

Rubinowicz d'une part, Laski et Zerner d'autre part, ont mis le problème en équation. Voici le principe de la solution. On évalue la force radiométrique totale exercée sur une petite sphère à partir de la formule :

$$K = \int P \cos \alpha \, ds \tag{5}$$

étendue à la sphère.

P est la pression due à la force radiométrique qui s'exerce sur l'élément ds, et α est l'angle de la normale à l'élément ds avec la direction moyenne du faisceau lumineux.

Pour calculer K, il faut évaluer la pression P en chaque point de la sphère ; cette pression est fonction de l'excès de température τ d'un point de la surface de la sphère sur celle du gaz environnant ; elle lui est proportionnelle en première approximation. Tout revient donc à déterminer la distribution de τ sur la surface de la sphère. τ se détermine par l'équation de conduction de la chaleur appliquée à la particule :

$$sd \frac{\partial \tau}{\partial t} = w \Delta \tau + \sigma E^2 \tag{6}$$

où s est la chaleur spécifique de la particule, d sa densité, w son coefficient de conductibilité thermique. Le terme σE^2 correspond à la chaleur produite par effet Joule à l'intérieur de la particule par le champ électrique de l'onde.

D'autre part, il faut écrire une condition de surface qui exprime que la chaleur s'écoule par la surface de la particule et échauffe les molécules du gaz.

Cette condition est :

$$h\tau + w \frac{\partial \tau}{\partial r} = 0 \tag{7}$$

où h est une constante, appelée, par Rubinowicz, coefficient de conductibilité extérieure.

Les équations (6) et (7) donnent τ en chaque point de la particule, en particulier à la surface de la sphère.

Pour effectuer leurs calculs, les auteurs supposent d'abord le rayon de la particule petit vis-à-vis de la longueur d'onde de la lumière employée. Alors les équations ne donnent qu'un effet positif. Puis ils traitent le cas de particules dont le rayon est grand vis-à-vis de la longueur d'onde et ils montrent qu'on obtient alors une force radiométrique négative.

5° **Comparaison de la théorie précédente avec l'expérience.** — Telle est, dans ces grandes lignes, la théorie radiométrique de la photophorèse. Comme on le voit, elle a le mérite de pouvoir rendre compte de l'existence des mouvements observés dans le sens de propagation de la lumière ou en sens inverse, ce dernier mouvement ne se produisant que pour les substances qui absorbent un peu, mais pas trop. Pour ces substances, la théorie fait prévoir, lorsque le rayon de la particule croît, deux inversions de la force de photophorèse : l'effet est tout d'abord positif quand le rayon est petit vis-à-vis de la longueur d'onde de la lumière incidente ; quand le rayon grandit, l'effet devient négatif par suite de la concentration de la lumière au voisinage de la face B ; enfin pour des rayons encore plus grands, l'effet redevient positif, car la lumière concentrée géométriquement en B est déjà fortement affaiblie par la traversée de la particule.

Effectivement, pour diverses substances telles que le soufre, le sélénium, le bleu alcalin, etc., on constate bien, lorsque le rayon croît, le passage de l'effet négatif à l'effet positif. Mais, à ma connaissance, le premier passage, de l'effet positif à l'effet négatif, n'a pas encore été découvert.

Le développement complet de la théorie est loin d'être facile. La photophorèse est observée avec une source intense à spectre complexe. Or, les calculs de l'effet radiométrique sur de petites sphères sont faits avec une radiation monochromatique et sont déjà presque inextricables. L'effet total produit par une source complexe sur une particule s'obtient en faisant la somme de tous ces résultats pour les différentes radiations monochromatiques de la source complexe ; comme nous venons de le signaler, la force peut changer de sens suivant la valeur du rapport $\frac{a}{\lambda}$ (a, rayon de la particule, λ longueur d'onde de la radiation considérée) et ceci complique encore les calculs.

Pour simplifier, Rubinowicz d'une part, et Laski et Zerner d'autre part, utilisent des formules approchées. Le premier suppose les dimensions des particules petites par rapport au libre parcours moyen du gaz environnant ; les autres supposent ces dimensions grandes par rapport au libre parcours moyen.

Lorsque, après avoir obtenu des formules approchées, on essaye de pousser dans le détail la comparaison de la théorie et de l'expérience, des difficultés apparaissent.

Une première difficulté est relative à la relation entre la force de photophorèse et la pression du gaz qui entoure la particule. Ehrenhaft et ses élèves, qui ont fait quelques mesures à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, ont trouvé que la force était indépendante de la pression. Or, la théorie exige qu'il y ait proportionnalité entre la force et la pression. Il est vrai que, pour certaines valeurs

des constantes physiques de la matière des particules, la théorie conduirait à des valeurs de F indépendante de p. Mais alors les valeurs de ces constantes ne correspondent plus du tout à celles des corps utilisés par Ehrenhaft (21).

Une autre difficulté vient du fait que la théorie donne des valeurs différentes pour la force de photophorèse d'une même particule dans différents gaz, alors qu'Ehrenhaft et ses élèves trouvent que cette force ne change pas avec le gaz (23).

Il y a bien d'autres points importants sur lesquels la théorie n'est pas satisfaisante. En particulier, pour appliquer les équations de conduction de la chaleur, on suppose la particule immobile. Or, comme l'a fait remarquer Ray (24), les particules en question présentent un intense mouvement brownien qui doit perturber considérablement cette conduction. Ray cherche un ordre de grandeur de ce mouvement brownien de rotation en se rapportant à des travaux de Perrin.

Pour des sphères de gomme gutte de 13 μ en suspension dans l'eau, la rotation moyenne due au mouvement brownien, est, d'après Perrin, de 14°5 par minute. Certaines particules possédant la photophorèse négative dans l'air ont un rayon de 0 μ 1, c'est-à-dire sont plus de 50 fois plus petites que celles de Perrin. D'autre part, la viscosité de l'air est 60 fois plus faible que celle de l'eau. D'après la formule d'Einstein :

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi a^3 \eta} \tag{8}$$

la rotation de la particule de 0 μ 1 dans l'air est $\sqrt{125\,000 \times 60}$ plus intense que dans l'essai de Perrin.

Le même auteur fait une autre objection également sérieuse. Dans la théorie de Rubinowicz, par exemple, intervient le nombre τ, excès de la température d'un élément de surface par rapport à celle du gaz. Mais, pour définir la température d'un corps solide et d'un gaz en contact avec lui, il faut considérer un élément de volume du gaz grand par rapport au libre parcours moyen. La petite sphère considérée est alors trop petite pour qu'on puisse diviser sa surface en éléments dont chacun a une température déterminée égale à celle du gaz qui est à son contact.

De plus, Rubinowicz et Laski et Zerner négligent complètement la pression de radiation. Il faudrait pouvoir faire la part des deux phénomènes pour une particule. On se heurterait encore à des difficultés mathématiques extrêmement sérieuses.

Aussi, malgré son allure séduisante, puisqu'elle permet de représenter des mouvements d'attraction et de répulsion, la théorie radiométrique n'est pas satisfaisante. Enfin, et c'est là un point capital, la théorie en question reste muette sur les phénomènes de photophorèse

transversale, d'électrophotophorèse et de magnétophotophorèse. Il me faut maintenant exposer, pour terminer, les tentatives qui ont été faites pour expliquer l'ensemble de ces phénomènes.

Ces théories sont, pour l'instant, à l'état de schémas et méritent d'être développées.

6° **Théorie d'Ehrenhaft.** — Ehrenhaft (8) fait l'hypothèse qu'une particule dans un faisceau de lumière intense peut acquérir des charges électriques ou des charges magnétiques unipolaires. En outre, il suppose que le faisceau lumineux transporte un champ magnétique et un champ électrique parallèles à sa direction de propagation. L'action des champs en question sur les charges des particules doit permettre d'expliquer tous les mouvements de photophorèse longitudinale, d'électrophotophorèse et de magnétophotophorèse.

Quant aux mouvements en hélice, Ehrenhaft les compare à ceux qui se produisent, lorsque des rayons cathodiques s'enroulent autour du champ magnétique (phénomène de Villard). Les particules qui ont acquis des charges électriques pourront se déplacer en hélice autour du champ magnétique longitudinal de l'onde lumineuse. Celles qui ont acquis des charges magnétiques unipolaires auront des mouvements analogues autour du champ électrique de l'onde. On explique aussi, de la même façon, les mouvements en hélice des particules éclairées par un faisceau intense, lorsqu'on fait agir sur ces particules un champ électrique ou un champ magnétique.

Deux objections sérieuses s'élèvent contre cette théorie. Tout d'abord, ainsi que l'a fait remarquer M. Cotton (13), l'existence du champ magnétique parallèle à la direction de propagation de l'onde lumineuse n'est pas en accord avec les conditions de symétrie du champ magnétique. On pourrait en déduire qu'un faisceau de lumière solaire, éclairant normalement une boussole, la ferait dévier et qu'il agirait de même sur un faisceau de rayons cathodiques normal à sa direction.

Ensuite, la valeur de la charge électrique des particules que l'on peut déduire de l'étude des hélices produites par le champ magnétique paraît énorme. Ainsi Ehrenhaft a fait ce calcul pour une particule de fer, éclairée par un faisceau de rayons solaires et décrivant des hélices dans un champ magnétique parallèle à la direction du faisceau, il trouve que la particule en question devrait porter 10^8 charges élémentaires (13) ; or, la charge que possèdent habituellement les particules des aérosols ne dépasse guère une centaine de charges élémentaires.

Pour contrôler, de façon plus précise, les idées d'Ehrenhaft dans ce cas particulier, il serait intéressant de comparer, pour chacune des particules d'un aérosol de fer, les valeurs de la charge électrique obtenues, l'une à partir du déplacement de la particule dans le champ

électrique, l'autre à partir des spirales qui se produisent dans le champ magnétique. On arriverait au but, en enregistrant photographiquement sur la même plaque, les déplacements des particules successivement dans ces deux champs de force.

D'autre part, en poussant jusqu'au bout l'hypothèse d'Ehrenhaft, on serait conduit à attribuer un pôle magnétique isolé à des particules se déplaçant en spirale dans un faisceau lumineux intense combiné au champ électrique ; et ces particules devraient donc être sensibles à la magnétophotophorèse. Ceci serait à vérifier, mais paraît peu probable, tout au moins si l'on examine un cas particulier que j'ai étudié : les particules de bleu d'induline et de bleu alcalin qui donnent de belles spirales dans un champ électrique combiné à un faisceau intense, sont, à part quelques rares exceptions pouvant provenir d'impuretés, insensibles à la magnétophotophorèse pour des champs de l'ordre d'une centaine de gauss.

7° **Théorie de M. Cotton.** — M. Cotton (25) a pensé que l'explication des phénomènes pouvait être cherchée dans une structure particulière du photon. D'après lui, un modèle simple de photon, dans le cas particulier où la lumière est polarisée circulairement, est constitué par une charge positive qui se déplace avec la vitesse de la lumière autour de laquelle tourne une charge négative [1]. L'ensemble est neutre et ne produit aucune action électrostatique tout au moins lorsque ce photon est loin d'une particule, mais, dès qu'un photon s'approche d'une particule, il peut y avoir naissance de forces, et l'on conçoit qu'on puisse expliquer ainsi l'ensemble des phénomènes de photophorèse.

On sait d'ailleurs, comme le rappelle M. Cotton, que M. Louis de Broglie a été conduit à voir dans le photon la fusion de deux corpuscules complémentaires rappelant une paire d'électrons positifs et négatifs, susceptible d'annihilation. Dans le cas particulier des photons γ de grande énergie rencontrant un atome lourd, un électron positif et un électron négatif sont effectivement libérés.

La théorie en question permettrait d'expliquer également les mouvements en hélice. Supposons que la charge centrale du photon se déplace en ligne droite; alors la charge extérieure décrira une hélice. Les charges qui décrivent ces hélices en frôlant les particules, les entraîneront dans leurs mouvements. On peut avoir des hélices

[1] Dans une note récente, *Comptes Rendus Acad. Sciences*, **223** (1946), 984, J. Thibaud a signalé l'existence, dans le rayonnement émis par le radium C de particules dont la charge électrique, positive ou négative, ne serait pas supérieure à 10^{-4} e ; il suppose que deux de ces particules, l'une positive, l'autre négative, pourraient constituer par association le photon lumineux.

droites et des hélices gauches qui correspondent à des lumières circulaires droites et gauches. Les hélices décrites par les particules devront être dans le premier cas, *dextrorsum*, et dans le deuxième, *sinistrorsum*. Ce dernier point serait intéressant à vérifier, et apporterait un argument pour ou contre la théorie ; mais on n'a pas trouvé jusqu'ici le moyen de déterminer le sens des hélices en question [1].

CONCLUSION

Comme on le voit, les résultats expérimentaux sont fort compliqués et les essais d'explication peu satisfaisants.

En physique atomique, on a pu mettre en évidence divers effets de chocs produits par les photons de grande énergie sur des atomes ou des électrons.

Mais dans le phénomène de photophorèse, les photons ont une énergie plus faible, et les particules frappées une masse beaucoup plus grande. Les effets doivent être plus faibles, ce qui ne simplifie pas le problème.

De nouvelles expériences sont nécessaires pour préciser la question.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ehrenhaft. — *Ann. der Phys.*, **56** (1918), 81.
2. Whytlaw Gray et Patterson. — *Smoke.* Edward Arnold and Co, London (1932).
3. P. Tauzin. — *Bulletin de la Société française de Physique* (1943), 15 S.
4. P. Tauzin. — *Cahiers de Physique*, nº 19 (mars 1944), 2 et nº 22 (avril 1944), 25.
5. Ehrenhaft. — *Physikalische Zeitschrift*, **33** (1932), 673.
6. Mattauch. — *Ann. der Phys.* [4], **85** (1928), 967.
7. P. Tauzin et L. Rault. — *Comptes Rendus Acad. Sc.*, **222** (1946), 1037.
8. Ehrenhaft. — *Jour. of Franklin Institute*, **233** (1942), 235.
9. Ehrenhaft. — *Bulletin of the American Physical Society.* St-Louis meeting (1er décembre 1945).

(1) *Note ajoutée à la correction des épreuves.* A la réunion présidée par M. Louis de Broglie, après cet exposé, M. Cotton a indiqué qu'il avait reconnu qu'il lui paraissait difficile d'expliquer, dans cette manière de voir, que la photophorèse longitudinale d'une particule de fer est nettement accrue lorsqu'on introduit un champ magnétique dirigé comme la lumière.

10. Communication faite par M. Ehrenhaft dans une lettre adressée à l'auteur de cet article.
11. Ehrenhaft et Konstantinowski. — *Ak. der Wissen. in Wien Anzeiger*, **55** (1918), 91.
12. Ehrenhaft. — *Ann. de Phys.*, **13** (1940), 151.
13. A. Cotton. — *Ann. de Phys.*, **20** (1945), 557.
14. P. Tauzin et L. Rault. — *Bulletin de la Soc. franç. de Phys.* (1946), 17 S.
15. P. Tauzin. — *Revue Scientifique*, **83** (1945), 271.
16. Ehrenhaft. — *Comptes Rendus Acad. Sc.*, **222** (1946), 1100.
17. P. Tauzin. — *Comptes Rendus Acad. Sc.*, **223** (1946), 858.
18. Voir Ehrenhaft. — *Ann. de Phys.*, **13** (1940), 151.
19. Debye. — *Ann. der Phys.*, **30** (1909), 57.
20. Schidlof. — *Arch. des Sc. Phys. et Nat.* (déc. 1918).
21. Rubinowicz. — *Ann. der Phys.*, **62** (1920), 691 et 716.
22 Laski et Zerner. — *Z. für Phys.*, **3** (1920), 224.
23. Parankiewicz. — *Wien. Akad. Ber.*, II*a*, **127** (1918), 1445.
24. Satyendra Ray. — *Ann. der Phys.*, **66** (1921), 71.
25. A. Cotton. — *Comptes Rendus Acad. Sc.*, **223** (1946), 833.

THÉORIE CLASSIQUE DE L'EFFET ZEEMAN DES RAYONNEMENTS MULTIPOLAIRES (UNE APPLICATION DE LA MÉTHODE DE CORRESPONDANCE)

Par P. PLUVINAGE

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

SOMMAIRE. — Pour répondre aux besoins de la spectroscopie et redresser certaines erreurs, l'effet Zeeman d'une raie octopolaire de singulets est calculé en utilisant la mécanique classique. Des résultats antérieurs sont, les uns confirmés et complétés, les autres rectifiés. Quelques lois générales valables pour des rayonnements multipolaires d'ordre quelconque sont ensuite établies très simplement.

1. Dès la découverte de l'effet Zeeman normal, Lorentz a pu en donner l'explication en calculant la perturbation apportée par un champ magnétique uniforme au mouvement de l'électron d'un atome du modèle de Thomson. Dans ce modèle, l'électron est sollicité par une force attractive proportionnelle à la distance et la vibration est elliptique. Larmor a généralisé ensuite la théorie en l'étendant au cas d'un atome formé d'un noyau et d'un nombre quelconque d'électrons entre lesquels s'exercent uniquement des actions électrostatiques soumises aux restrictions suivantes : le champ du noyau doit être à symétrie radiale, ou à symétrie axiale autour de la direction du champ magnétique ; les électrons se repoussent conformément à la loi de Coulomb. Cependant l'assimilation de l'atome à un dipôle n'est qu'une première approximation et, si l'on tient compte du fait que la vitesse de la lumière est finie, les théories précédentes donnent des termes du second, du troisième, ..., du n^e ordre. Ces termes n'ont d'importance que si la longueur d'onde du rayonnement émis n'est pas très grande devant les dimensions de l'atome. A chacun d'eux correspond un effet Zeeman caractéristique dont on peut faire une théorie purement classique comme pour le terme dipolaire. Pour les termes du second ordre, quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique, cette théorie a été donnée par Rubinowicz et Blaton (1).

En mécanique quantique, l'existence des termes de seconde, de troisième ... approximation permet d'expliquer l'émission de certaines raies interdites. Si le spin n'intervient pas, comme dans le cas des singulets, l'effet Zeeman calculé par voie classique reste identique à l'effet calculé par voie quantique. Pour les termes du second ordre, Rubinowicz et Blaton ont effectué complètement les calculs et montré cette identité. Par contre, il ne semble pas que la théorie des termes du 3e ordre ait toujours été bien comprise. Si Huff et Houston (2) et Yvon (3) font des calculs corrects en utilisant la mécanique quantique, Durand (4) par contre, voulant calculer l'effet Zeeman d'un octopôle linéaire, part d'une expression fausse du moment octopolaire. D'une manière générale, bien que l'étude des rayonnements multipolaires soit dominée par une étude de Brinkman (5) parue en 1932, les expressions des moments multipolaires données par les nombreux auteurs qui les ont étudiés depuis sont parfois incorrectes. L'erreur n'a d'ailleurs de répercussions fâcheuses que si l'on effectue des calculs classiques pour les transposer ensuite en mécanique quantique par la méthode de correspondance. C'est ce que je me propose de montrer ici, à l'occasion de la théorie particulière du rayonnement octopolaire.

Il importe de souligner que les calculs relatifs au rayonnement octopolaire sont autre chose qu'un simple amusement théorique. Les spectroscopistes ont signalé deux fois ce rayonnement. D'abord Huff et Houston (2) à propos d'une raie du mercure qui a reçu ensuite une explication différente — il était d'ailleurs théoriquement impossible que cette raie soit octopolaire — ensuite Jacquinot et Brochard (6) à propos d'une transition P-G dans le spectre de l'hélium. Cette raie est permise théoriquement comme octopolaire mais il semble bien qu'elle soit elle aussi justiciable d'une autre explication, d'ailleurs indiquée par les mêmes auteurs (7). Du point de vue expérimental il est par suite intéressant de bien fixer les caractéristiques du rayonnement octopolaire.

2. Dans ce qui suit j'établis d'abord, par les voies les plus simples, le développement du potentiel vecteur des champs rayonnés par un atome par rapport aux puissances successives de c^{-1}. Les termes d'ordres de grandeur différents se trouvent ainsi séparés. A ce développement se superpose ensuite, d'après la théorie de Brinkman, un développement suivant les fonctions sphériques des cosinus directeurs de la direction d'observation. C'est à ce stade que les moments multipolaires sont mis en évidence. Puis, superposés aux deux premiers, vient pour la théorie classique du rayonnement de l'atome et de l'effet Zeeman un troisième développement en série de Fourier. Après avoir effectué complètement les calculs pour le rayonnement octopolaire, j'indique quelques lois simples valables pour des rayonnements de n'importe quel ordre.

3. Pour établir le développement du potentiel vecteur d'un atome suivant les puissances de c^{-1}, je trouve plus simple de partir d'une distribution connue d'électricité en mouvement au voisinage du noyau pour passer ensuite au cas des charges ponctuelles que de considérer d'emblée ces dernières comme le fait Brinkman.

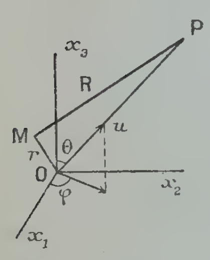


Fig. 1

Notations : O : position du noyau où se trouve concentrée une charge opposée à celle de la distribution.

ρ : densité de charge au point $M(x_1 x_2 x_3)$ au temps t.

$\vec{v}$: vitesse en M.

$\vec{r}$: vecteur $\overrightarrow{OM}$.

P : point éloigné où s'observent les rayonnements.

$\vec{A}, \vec{E}, \vec{H}$: potentiel vecteur, champs électrique et magnétique en P.

R : distance OP ; $R \gg r$.

$\vec{u}$: vecteur unitaire de OP (cosinus directeurs $\alpha\beta\gamma$, angles polaires θ et φ).

$\vec{A}_\perp$: composante de A dans le plan perpendiculaire à u.

Le champ magnétique appliqué pour obtenir l'effet Zeeman sera dirigé suivant Ox_3.

Les dérivées par rapport au temps seront désignées par d_t, ∂_t, ∂_t^n, etc.

Il résulte des équations de Maxwell que si l'on a déterminé le potentiel vecteur $\vec{A}$ les champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ rayonnés s'en déduisent par les relations :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{E} &= -\frac{1}{c}\partial_t \vec{A}_\perp = \frac{1}{c}\vec{u} \wedge (\vec{u} \wedge \partial_t \vec{A}) \\ \vec{H} &= -\frac{1}{c}\vec{u} \wedge \partial_t \vec{A} = \vec{u} \wedge \vec{E} \end{aligned} \right.$$

L'expression de $\vec{A}$, potentiel-vecteur retardé, est la suivante :

$$\vec{A} = \int \frac{\rho \vec{v}}{MP}\left(x_1, x_2, x_3 ; t - \frac{MP}{c}\right) d\tau.$$

Les termes en R^{-2}, R^{-3}, ... n'intervenant pas dans le calcul des champs rayonnés nous pouvons faire l'approximation :

$$MP = R \text{ au dénominateur}$$
$$\text{et } MP = R - \vec{u}.\vec{r} \text{ au numérateur}$$

La partie principale de $\vec{A}$ est donc :

$$\vec{A} = \frac{1}{cR}\int \rho \vec{v}\left(x_1, x_2, x_3 ; t - \frac{R}{c} + \frac{\vec{u}.\vec{r}}{c}\right)d\tau$$

$\frac{\vec{u}.\vec{r}}{c}$ étant une quantité petite et $t - \frac{R}{c}$ un temps indépendant de $\vec{r}$, nous pouvons développer l'intégrant en série de Taylor :

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{A} = \frac{1}{cR}\Big[\int \rho\vec{v}d\tau + \frac{1}{c}\int (\vec{u}.\vec{r})\partial_t(\rho\vec{v})d\tau + \frac{1}{2c^2}\int (\vec{u}.\vec{r})^2\partial_t^2(\rho\vec{v})d\tau \\ + \dots + \frac{1}{n!c^n}\int (\vec{u}.\vec{r})^n\partial_t^n(\rho\vec{v})\,d\tau + \dots\Big] \end{aligned} \right.$$

Toutes les intégrations étant effectuées au temps $t - \frac{R}{c}$.

Transposons ce développement dans le cas d'une charge ponctuelle, unique pour simplifier, de valeur $-\varepsilon$, gravitant autour du noyau de charge ε. Si $\vec{r}$ désigne maintenant le rayon vecteur de l'électron il est facile de montrer que l'intégrale de rang n dans le développement (2) a pour limite $-\varepsilon d_t^n(\vec{u}.\vec{r})^n\vec{v}$ quand la distribution étendue se contracte pour se réduire à un électron. Le développement (2) prend alors la forme :

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{A} = -\frac{\varepsilon}{cR}\Big[\vec{v} + \frac{1}{c}d_t(\vec{u}.\vec{r})\vec{v} + \frac{1}{2c^2}d_t^2(\vec{u}.\vec{r})^2\vec{v} \\ + \dots + \frac{1}{n!c^n}d_t^n(\vec{u}.\vec{r})^n\vec{v} + \dots\Big] \end{aligned} \right.$$

Toutes les équations étant linéaires il suffit pour un atome à plusieurs électrons d'ajouter les potentiels-vecteurs relatifs à chaque électron.

Pour mettre en évidence l'ordre de grandeur des termes de (3) supposons que l'électron ait un mouvement périodique de pulsation ω et d'amplitude a. Le terme de rang n est de l'ordre de $\left(\frac{\omega}{c}\right)^{n+1}a^{n+1}$; $\frac{\omega}{c}$ étant de l'ordre de λ^{-1}, l'ordre en question est finalement $(a\lambda^{-1})^{n+1}$. Ainsi le développement (3) peut être aussi considéré comme effectué en fonction des puissances successives de $a\lambda^{-1}$, autrement dit du rapport du « diamètre de l'atome » à la longueur d'onde. Ce résultat est bien connu. Par contre, il est faux d'affirmer comme on le fait parfois que le développement (3) à lui seul permet de séparer les divers rayonnements multipolaires et que le terme de rang n donne les rayonnements 2^{n+1} polaire électrique et 2^n polaire magnétique.

4. Suivant la théorie de Brinkman, $\vec{A}$, à R constant, est une fonction de la position du point P sur la sphère de rayon R. Cette position est repérée par les angles θ et φ et $\vec{A}$ est développable en série de fonctions sphériques. Il y a de plus intérêt, pour conserver la séparation en termes d'ordres successifs, à décomposer séparément chaque terme du développement (3). Les résultats de Brinkman sont les suivants :

a) étant donné une composante quelconque A_i de $\vec{A}$, le terme d'ordre n, $A_i^{(n)}$, dans cette composante est une somme de la forme :

$$(4) \qquad A_i^{(n)} = \sum_{m=-n}^{n} a_n^m Y_n^m + \sum_{m=-(n-2)}^{n-2} a_{n-2}^m Y_{n-2}^m$$

où Y_n^m désigne la fonction sphérique d'ordre n et de rang m de θ et φ et les a des coefficients de degré $n+1$ en $x_1x_2x_3$ et leurs dérivées des différents ordres par rapport au temps.

b) Les coefficients a_k^m peuvent se mettre sous forme de sommes :

$$(5) \qquad a_k^m = \sum_{m'=-(k-1)}^{k-1} b_{k-1}^{m'} + \sum_{m'=-k}^{k} b_k^{m'} + \sum_{m'=-k-1}^{k+1} b_{k+1}^{m'}$$

Les termes de cette somme sont caractérisés par leur degré $n+1$ en $x_1x_2x_3$ et leurs dérivées et par la manière dont ils se transforment au cours d'une rotation des axes. Pour simplifier l'exposé de ces propriétés remarquons d'abord que la dérivation par rapport au temps ne les changent pas. Il suffit donc de considérer des produits $x_1^p x_2^q x_3^r$ avec $p+q+r=n+1$ et de combiner linéairement ces produits pour obtenir des expressions $c_{k-1}^{m'}$, $c_k^{m'}$, $c_{k+1}^{m'}$ qui se transforment respectivement comme $b_{k-1}^{m'}$, $b_k^{m'}$ et $b_{k+1}^{m'}$.

Brinkman montre alors que les $2k-1$ quantités $c_{k-1}^{m'}$ se transforment en elles-mêmes d'une manière irréductible, ou encore induisent une représentation irréductible, d'ordre $2k-1$ du groupe des rotations. De même les $c_k^{m'}$ et les c_{k+1}^{m} induisent des représentations irréductibles d'ordre $2k+1$ et $2k+3$ respectivement de ce groupe. De telles représentations sont fournies par les polynômes harmoniques de degrés $k-1$, k et $k+1$, et il sera permis de prendre ces polynômes comme expressions c. Ce sont eux que nous devons appeler moments 2^{k-1}, 2^k, 2^{k+1} polaires. En quantités réelles les premiers termes sont :

1er degré : $x_1,\ x_2,\ x_3.$

2e degré : $x_1^2 - \frac{r^2}{3},\ x_2^2 - \frac{r^2}{3},\ x_2x_3,\ x_3x_1,\ x_1x_2.$

3e degré : $\left(x_1^2 - \frac{3r^2}{5}\right)x_1, \left(x_2^2 - \frac{3r^2}{5}\right)x_2, \left(x_1x_2 - \frac{r^2}{5}\right)x_1,$
$\left(x_1x_3 - \frac{r^2}{5}\right)x_1, \left(x_1x_2 - \frac{r^2}{5}\right)x_2, \left(x_2x_3 - \frac{r^2}{5}\right)x_2, x_1x_2x_3.$

Il est souvent plus commode de considérer les polynômes complexes :

$$\mathcal{P}_1^1 = x_1 - ix_2, \mathcal{P}_1^0 = x_3, \mathcal{P}_1^{-1} = x_1 + ix_2 = \overline{\mathcal{P}_1^1}$$

$$\mathcal{P}_2^2 = (x_1 - ix_2)^2, \mathcal{P}_2^1 = (x_1 - ix_2)x_3, \mathcal{P}_2^0 = x_3^2 - \frac{r^2}{3}, \mathcal{P}_2^{-1} = \overline{\mathcal{P}_1^1}, \mathcal{P}_2^{-2} = \overline{\mathcal{P}_2^2}$$

$$\mathcal{P}_3^3 = (x_1 - ix_2)^3, \mathcal{P}_3^2 = (x_1 - ix_2)^2x_3, \mathcal{P}_3^1 = (x_1 - ix_2)\left(x_3^2 - \frac{r^2}{5}\right),$$

$$\mathcal{P}_3^0 = \left(x_3^2 - \frac{3r^2}{5}\right)x_3, \mathcal{P}_3^{-1} = \overline{\mathcal{P}_3^1}.$$

On voit nettement ici qu'un moment multipolaire n'est pas caractérisé par le degré en x_1, x_2, x_3. Par exemple il existe un moment dipolaire du 3e degré de composantes r^2x_1, r^2x_2, r^2x_3. Par ailleurs, la plupart des auteurs qui traitent du moment quadrupolaire écrivent que c'est un tenseur symétrique du 2e ordre de composantes x_ix_j. Ils omettent de retrancher $\frac{r^2}{3}$ aux termes de la diagonale principale. Mais leurs calculs ultérieurs restent justes car r^2 est un invariant qui n'apporte pas de contribution au rayonnement.

c) Pour passer du potentiel-vecteur aux champs il faut appliquer les équations (1). Un terme $\sum_m a_k^m Y_k^m$ du développement (4) qui a pour expression d'après (5) :

$$\sum_m a_k^m Y_k^m = \sum_{mm'} (b_{k-1}^{m'} + b_k^{m'} + b_{k+1}^{m'}) Y_k^m$$

donne naissance à des termes de différentes espèces.

Un rayonnement 2^{k-1} polaire électrique caractérisé par les valeurs suivantes des composantes H_i et E_i :

$$H_i = \sum_{mm'} b_{k-1}^{m'} Y_{k-1}^m \qquad E_i = \sum_{mm'} b_{k-1}^{m'} Y_{k-2}^m + \sum_{mm'} b_{k-1}^{m'} Y_k^m$$

Un rayonnement 2^k polaire magnétique :

$$H_i = \sum_{mm'} b_k^{m'} Y_{k-1}^m + \sum_{mm'} b_k^{m'} Y_{k+1}^m \qquad E_i = \sum_{mm'} b_k^{m'} Y_k^m$$

Un rayonnement 2^{k+1} polaire électrique :

$$H_i = \sum_{mm'} b_{k+1}^{m'} Y_{k+1}^{m} \qquad E_i = \sum_{mm'} b_{k+1}^{m'} Y_{k}^{m} + \sum_{mm'} b_{k+1}^{m'} Y_{k+2}^{m}$$

Ce sont ces résultats que je vais appliquer à l'étude du rayonnement octopolaire.

5. L'étude se trouve simplifiée par les deux remarques suivantes. D'abord toutes les orientations autour de Ox_3 étant équivalentes on peut choisir la direction d'observation dans le plan x_1Ox_3, ce qui permet de faire $\varphi = 0$. Je prendrai comme fonctions sphériques de θ :

$$P_1^1 = \sin\theta \qquad P_1^0 = \cos\theta$$

$$P_2^2 \sin^2\theta \qquad P_2^1 = \sin\theta\cos\theta \qquad P_2^0 = \cos^2\theta - \frac{1}{3}$$

$$P_3^3 = \sin^3\theta \qquad P_3^2 = \sin^2\theta\cos\theta \qquad P_3^1 = \left(\cos^2\theta - \frac{1}{5}\right)\sin\theta$$

$$P_3^0 = \left(\cos^2\theta - \frac{3}{5}\right)\cos\theta$$

Il faut alors substituer $|m|$ à m dans les formules du § 4.

Ensuite les termes de (3) peuvent se décomposer en utilisant l'identité :

$$(\vec{u}.\vec{r})^n\vec{v} = \frac{1}{n+1} d_t [(\vec{u}.\vec{r})^n\vec{r}\,] - \frac{n}{n+1} \vec{u} \wedge [(\vec{u}.\vec{r})^{n-1}\vec{r} \wedge \vec{v}\,] \tag{6}$$

Le premier terme de cette décomposition fait intervenir des produits de degré $n+1$ en x_1, x_2, x_3. Il est donc formé à l'aide de moments 2^{n+1}, 2^{n-1}, ... polaires. Le second terme fait intervenir le bivecteur $\vec{r} \wedge \vec{v}$, proportionnel au moment magnétique de l'atome. Il se transforme comme les produits de degré n en x_1, x_2, x_3 et il est formé à l'aide de moments 2^n, 2^{n-2}, ... polaires. D'après le paragraphe précédent l'identité (6) réalise la séparation des termes électriques et magnétiques.

6. Pour $n = 2$ (6) devient :

$$(\vec{u}.\vec{r})^2\vec{v} = \frac{1}{3} d_t [(\vec{u}.\vec{r})^2 r\,] - \frac{2}{3} \vec{u} \wedge [(\vec{u}.\vec{r})\vec{r} \wedge \vec{v}\,]$$

Le second terme donne un rayonnement quadrupolaire magnétique dont l'effet Zeeman sera étudié ultérieurement. Le premier donne des rayonnements octopolaire [1] et dipolaire électrique qu'il s'agit de séparer. Le terme correspondant du potentiel vecteur est :

$$\vec{A}^{(3)} = -\frac{\varepsilon}{6c^3R} d_t^3[(\vec{u}.\vec{r})^2\,\vec{r}\,]$$

[1] Les termes d'ordres 5, 7, ... donnent également des rayonnements octopolaires mais l'intensité de ces derniers est négligeable devant celle du rayonnement octopolaire étudié ici.

Conformément aux équations (4) et (5) le développement des composantes de $\vec{A}^{(3)}$ est le suivant :

$$A_1^{(3)} = -\frac{\varepsilon}{6c^3R}\, d_t^3 \Big[\frac{1}{8} (\mathcal{Y}_3^3 - \mathcal{Y}_3^1 - \mathcal{Y}_3^{-1} + \mathcal{Y}_3^{-3} + \frac{4}{5} r^2\mathcal{Y}_1^1 + \frac{4}{5} r^2\mathcal{Y}_1^{-1}) P_2^2$$

$$+ \frac{1}{2} (\mathcal{Y}_3^2 - 2\mathcal{Y}_3^0 + \mathcal{Y}_3^{-2} + \frac{4}{5} r^2\mathcal{Y}_1^0) P_2^1$$

$$+ \frac{3}{4} (\mathcal{Y}_3^1 + \mathcal{Y}_3^{-1} - \frac{2}{15} r^2\mathcal{Y}_1^1 - \frac{2}{15} r^2\mathcal{P}_1^{-1}) P_2^0 + \frac{1}{6} r^2\mathcal{Y}_1^1 + \frac{1}{6} r^2\mathcal{Y}_1^{-1} \Big]$$

$$A_2^{(3)} = -\frac{\varepsilon}{6c^3R}\, d_t^3 \Big[\frac{i}{8} \left(\mathcal{Y}_3^3 + \mathcal{Y}_3^1 - \mathcal{Y}_3^{-1} - \mathcal{Y}_3^{-3} - \frac{4}{5} r^2\mathcal{Y}_1^1 + \frac{4}{5} r^2\mathcal{Y}_1^{-1} \right) \mathcal{Y}_2^2$$

$$+ \frac{i}{2} (\mathcal{Y}_3^2 - \mathcal{Y}_3^{-2}) P_2^1 + \frac{3i}{4} \left(\mathcal{Y}_3^1 - \mathcal{Y}_3^{-1} - \frac{2}{15} r^2\mathcal{Y}_1^1 + \frac{2}{15} r^2\mathcal{Y}_1^{-1} \right) P_2^0$$

$$+ \frac{i}{6} r^2\mathcal{Y}_1^1 - \frac{i}{6} r^2\mathcal{Y}_1^{-1} \Big]$$

$$A_3^{(3)} = -\frac{\varepsilon}{6c^3R}\, d_t^3 \Big[\frac{1}{4} (\mathcal{Y}_3^2 + \mathcal{Y}_3^{-2}) P_2^2 + \left(\mathcal{Y}_3^1 + \mathcal{Y}_3^{-1} + \frac{r^2}{5} \mathcal{Y}_1^1 + \frac{r^2}{5} \mathcal{Y}_1^{-1} \right) P_2^1$$

$$+ \frac{3}{2} \left(\mathcal{Y}_3^0 + \frac{4}{15} r^2\mathcal{Y}_1^0 \right) P_2^0 + \frac{r^2}{3} \mathcal{Y}_1^0 \Big]$$

Les termes en $\mathcal{Y}_3^m$ donnent le rayonnement octopolaire, les termes en $r^2\mathcal{Y}_1^m$, un rayonnement dipolaire du 3e ordre. La partie octopolaire de $\vec{A}^{(3)}$ qui nous intéresse seule ici a pour expression, en repassant des fonctions sphériques à $\cos\theta$ et $\sin\theta$:

$$A_1^{(3)} = -\frac{\varepsilon}{6c^3R}\, d_t^3 \Big[\frac{1}{8} (\mathcal{Y}_3^3 - \mathcal{Y}_3^1 - \mathcal{Y}_3^{-1} + \mathcal{Y}_3^{-3}) \sin^2\theta$$

$$+ \frac{1}{2} (\mathcal{Y}_3^2 - 2\mathcal{Y}_3^0 + \mathcal{Y}_3^{-2}) \sin\theta\cos\theta + \frac{3}{4} (\mathcal{Y}_3^1 + \mathcal{Y}_3^{-1}) \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3} \right) \Big]$$

$$A_2^{(3)} = -\frac{\varepsilon}{6c^3R}\, d_t^3 \Big[\frac{i}{8} (\mathcal{Y}_3^3 + \mathcal{Y}_3^1 - \mathcal{Y}_3^{-1} - \mathcal{Y}_3^{-3}) \sin^2\theta$$

$$+ \frac{i}{2} (\mathcal{Y}_3^2 - \mathcal{Y}_3^{-2}) \sin\theta\cos\theta + \frac{3i}{4} (\mathcal{Y}_3^1 - \mathcal{Y}_3^{-1}) \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3} \right) \Big]$$

$$A_3^{(3)} = -\frac{\varepsilon}{6c^3R}\, d_t^3 \Big[\frac{1}{4} (\mathcal{Y}_3^2 + \mathcal{Y}_3^{-2}) \sin^2\theta + (\mathcal{Y}_3^1 + \mathcal{Y}_3^{-1}) \sin\theta\cos\theta$$

$$+ \frac{3}{2} \mathcal{Y}_3^0 \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3} \right) \Big]$$

Le champ électrique octopolaire sera :

$$\vec{E}^{(3)} = -\frac{1}{c} \vec{u} \wedge [\vec{u} \wedge \partial_t \vec{A}^{(3)}]$$

L'expression de $\vec{E}^{(3)}$ est simple si l'on prend avec Rubinowicz et Blaton, comme trièdre de référence au point P le trièdre défini par les vecteurs unitaires $\vec{j}$ tangent au parallèle, $\vec{k}$ tangent au cercle méridien, et $\vec{u}$. On a alors :

$$(7) \left\{ \begin{aligned} \vec{E}^{(3)} = & -\frac{\varepsilon}{6c^4 R} d_t^4 \frac{1}{8} (\sin^2\theta\cos\theta\,\vec{k} - i\sin^2\theta\,\vec{j})\mathfrak{X}^3 + \text{q. c.} \\ & + \frac{1}{4}[(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta\,\vec{k} - 2i\sin\theta\cos\theta\,\vec{j}]\mathfrak{X}_3^2 + \text{q. c.} \\ & + \frac{1}{8}[(15\cos^2\theta - 11)\cos\theta\,\vec{k} + i(1 - 5\cos^2\theta)\,\vec{j}]\mathfrak{X}_3^1 + \text{q. c.} \\ & + \frac{1}{2}(1 - 5\cos^2\theta)\sin\theta\,\vec{k}\mathfrak{X}_3^0 \end{aligned} \right.$$

(par q. c. on entend la quantité complexe conjuguée).

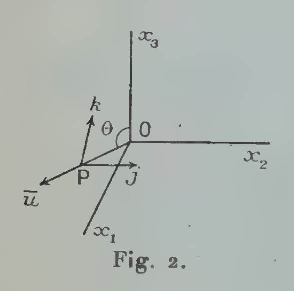


Fig. 2.

7. Les coordonnées d'un électron de l'atome sont développables en séries de Fourier par rapport au temps. Considérons les composantes de pulsation ω. Mettons en évidence comme de coutume les deux vibrations circulaires de sens inverse du plan x_1ox_2 et la vibration rectiligne suivant ox_3. Les expressions des coordonnées sont, avec les notations de Rubinowicz :

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} x_1 &= a_+ \cos(\omega_+ t + \alpha_+) + a_- \cos(\omega_- t + \alpha_-) \\ x_2 &= a_+ \sin(\omega_+ t + \alpha_+) - a_- \sin(\omega_- t + \alpha_-) \\ x_3 &= a_0 \cos(\omega_0 t + \alpha_0) \end{aligned} \right.$$

Les pulsations ω_+, ω_- et ω_0 sont, en l'absence de champ magnétique, égales à ω. En présence d'un champ magnétique $\vec{H}$ parallèle à ox_3 l'atome subit la précession de Larmor et les pulsations deviennent :

$$(9) \qquad \omega_+ = \omega + \Delta\omega \qquad \omega_- = \omega - \Delta\omega \qquad \omega_0 = \omega$$

avec :

$$\Delta\omega = \frac{eH}{2mc}$$

En l'absence de champ magnétique aucune direction n'est privilégiée. L'isotropie entraîne entre les valeurs moyennes des amplitudes la relation :

$$\overline{2a_+^2} = \overline{2a_-^2} = \overline{a_0^2} = \frac{1}{3} \qquad \text{avec} \qquad 1 = 2a_+^2 + 2a_-^2 + a_0^2$$

I représente l'énergie du mouvement que nous supposons égale pour tous les atomes donnant une raie déterminée.

En utilisant les équations (8) nous obtenons pour les polynômes $\mathcal{P}_3^m$ les expressions suivantes :

$$\mathcal{P}_3^3 = [a_+ e^{-i(\omega_+ t + \alpha_+)} + a_- e^{i(\omega_- t + \alpha_-)}]^3$$

$$\mathcal{P}_3^2 = [a_+ e^{-i(\omega_+ t + \alpha_+)} + a_+ e^{i(\omega_- t + \alpha_-)}]^2 a_0 \cos(\omega_0 t + \alpha_0)$$

$$\mathcal{P}_3^1 = [a_+ e^{-i(\omega_+ t + \alpha_+)} + a_- e^{i(\omega_- t + \alpha_-)}]\left[a_0^2 \cos^2(\omega_0 t + \alpha_0) - \frac{r^2}{5}\right]$$

$$\mathcal{P}_3^0 = a_0 \cos(\omega_0 t + \alpha_0)\left[a_0^2 \cos^2(\omega_0 t + \alpha_0) - \frac{3r^2}{5}\right]$$

$$\mathcal{P}_3^{-m} = \overline{\mathcal{P}_3^m}$$

En effectuant les calculs on voit apparaître des termes de fréquences 3ω et ω. D'après le principe de correspondance [1] les raies octopolaires ne pourront s'observer que pour des sauts quantiques $\Delta J \leqslant 3$. Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène et des systèmes qui s'y ramènent, les sauts quantiques du nombre l ne pourront être que $\Delta l = \pm 1$ ou ± 3. Les sauts quantiques de 3 sont seuls intéressants car les raies correspondantes sont interdites pour les modes de rayonnement d'un ordre moins élevé. Je me limite donc à l'étude des termes de fréquence 3ω. Les fonctions $\mathcal{P}_3^m$ sont alors les suivantes :

$$\mathcal{P}_3^3 = a_+^3 e^{-3i(\omega_+ t + \alpha_+)} + a_-^3 e^{3i(\omega_- t + \alpha_-)}$$

$$\mathcal{P}_3^2 = \frac{a_0 a_+^2}{2} e^{-i(\overline{2\omega_+ + \omega_0} t + 2\alpha_+ + \alpha_0)} + \frac{a_0 a_-^2}{2} e^{i(\overline{2\omega_- + \omega_0} t + 2\alpha_- + \alpha_0)}$$

$$\mathcal{P}_3^1 = \frac{a_0^2 a_+}{5} e^{-i(\overline{\omega_+ + 2\omega_0} t + \alpha_+ + 2\alpha_0)} + \frac{a_0^2 a_-}{5} e^{-i(\overline{\omega_- + 2\omega_0} t + \alpha_- + 2\alpha_0)}$$

$$- \frac{a_+^2 a_-}{5} e^{-i(\overline{2\omega_+ + \omega_-} t + 2\alpha_+ + \alpha_-)} - \frac{a_+ a_-^2}{5} e^{i(\overline{\omega_+ + 2\omega_-} t + \alpha_+ + 2\alpha_-)}$$

$$\mathcal{P}_3^0 = \frac{a_0^3}{10} \cos 3(\omega_0 t + \alpha_0) - \frac{3}{5} a_0 a_+ a_- \cos[(\omega_+ + \omega_- + \omega_0)t + \alpha_+ + \alpha_- + \alpha_0]$$

$$\mathcal{P}_3^{-m} = \overline{\mathcal{P}_3^m}$$

8. Quand on applique le champ magnétique et que les pulsations prennent les valeurs (8) les pulsations qui apparaissent dans $\mathcal{P}_3^m$ sont $3\omega \pm m\Delta\omega$, comme il est facile de le voir sur les expressions précédentes. Pour obtenir l'effet Zeeman il suffit donc de substituer ces dernières dans les expressions (7). Comme seules nous importent les

(1) L'établissement des règles de sélection est immédiat en utilisant par exemple l'exposé de Sommerfeld, *Atombau*, 5e édition, 671.

valeurs relatives, nous faisons abstraction du facteur $\frac{\varepsilon}{6c^4R} d_i^4$ qui est le même en première approximation pour toutes les composantes (l'écart relatif maximum est de l'ordre de $\frac{4\Delta\omega}{\omega}$). Les amplitudes des composantes suivant le plan x_1Ox_3, ou composantes π sont données par les facteurs de $\vec{k}$, les composantes σ, parallèles à Ox_2, sont données par les facteurs de $\vec{j}$.

D'après le principe de correspondance les vibrations de pulsation $3\omega + p\Delta\omega$ donnent, en intensités relatives, les raies émises lors des sauts quantiques $\Delta m = p$. Nous aurons pour les vibrations elles-mêmes :

$$\vec{E}_{3\Delta\omega} = \frac{1}{4}\sin^2\theta\cos\theta\, a_+^3 \cos 3(\omega_+ t + \alpha_+)\vec{k} - \frac{1}{4}\sin^2\theta\, a_+^3 \sin 3(\omega_+ t + \alpha_+)\vec{j}$$

$$\vec{E}_{2\Delta\omega} = \frac{1}{4}(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta\, a_0 a_+^2 \cos(\overline{2\omega_+ + \omega_0}t + 2\alpha_+ + \alpha_0)\vec{k}$$
$$- \frac{1}{2}\sin\theta\cos\theta\, a_0 a_2^+ \sin(\overline{2\omega_+ + \omega_0}t + 2\alpha_+ + \alpha_0)\vec{j}$$

$$\vec{E}_{\Delta\omega} = \frac{1}{20}(15\cos^2\theta - 11)\cos\theta[a_+ a_0^2 \cos(\overline{\omega_+ + 2\omega_0}t + \alpha_+ + 2\alpha_0)$$
$$- a_+^2 a_- \cos(\overline{2\omega_+ + \omega_-}t + 2\alpha_+ + \alpha_-)]\vec{k}$$
$$+ \frac{1}{20}(1 - 5\cos^2\theta)[a_+ a_0^2 \sin(\overline{\omega_+ + 2\omega_0}t + \alpha_+ + 2\alpha_0)$$
$$- a_+^2 a_- \sin(\overline{2\omega_+ + \omega_-}t + 2\alpha_+ + \alpha_-)]\vec{j}$$

$$\vec{E}_0 = \frac{1}{20}(1 - 5\cos^2\theta)\sin\theta\,[a_0^3 \cos 3(\omega_0 t + \alpha_0)$$
$$- 6a_0 a_+ a_- \cos(\overline{\omega_+ + \omega_- + \omega_0}t + \alpha_+ + \alpha_- + \alpha_0)]\vec{k}$$

(La symétrie de l'effet Zeeman « normal », étudié seul ici, rend inutile le calcul de $\vec{E}_{-p\Delta\omega}$). Pour passer aux intensités il faut élever au carré et faire la statistique des vibrations propres à un grand nombre d'atomes. Le calcul des valeurs moyennes de a_0^6, a_+^6, a_-^6, $a_0^4 a_+^2$, $a_0^4 a_-^2$, $a_0^2 a_+^4$, $a_0^2 a_-^4$, $a_+^4 a_-^2$, $a_+^2 a_-^4$, $a_0^2 a_+^2 a_-^2$ montre qu'elles sont entre elles comme les nombres :

24, 3, 3, 4, 4, 2, 2, 1, 1, 1,

(voir note additionnelle). Ce système de nombres proportionnels pourrait également se trouver en exprimant que l'intensité totale est

indépendante de θ. Les intensités relatives des composantes Zeeman sont finalement données par le tableau suivant :

	π	σ
$\Delta m = \pm 3$	$15 \sin^4 \theta \cos^2 \theta$	$15 \sin^4 \theta$
$\Delta m = \pm 2$	$10(3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin^2 \theta$	$40 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$
$\Delta m = \pm 1$	$(15 \cos^2 \theta - 11)^2 \cos^2 \theta$	$(1 - 5 \cos^2 \theta)^2$
$\Delta m = 0$	$12(1 - 5 \cos^2 \theta)^2 \sin^2 \theta$	0

En particulier la figure 3 donne les schémas pour $\theta = 0°, 45°, 90°$.

9. L'effet Zeeman précédemment obtenu est identique à celui qui a été calculé par Yvon (3) en utilisant la mécanique quantique. Pour

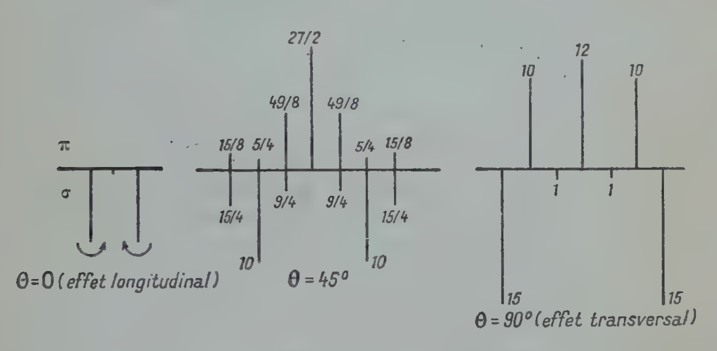


Fig. 3. — Effet Zeeman octopolaire.

l'obtenir par cette dernière voie il suffit de calculer les éléments de matrice de la quantité $(\vec{u}.\vec{r})^2\vec{r}$ sans procéder aux décompositions exposées aux paragraphes (4) et (6). Il semble à première vue que cette manière de faire soit incorrecte car la quantité en question est une somme de termes formés à partir du moment octopolaire proprement dit et du moment dipolaire du 3e ordre $r^2\vec{r}$. La justification du procédé est que pour un saut quantique $\Delta l = 3$ les éléments de matrice de cette dernière grandeur sont nuls. En effet :

$$(nlm|r^2\vec{r}|n'l'm') = \int F_{nl}(r) P_l^m(\cos\theta) e^{-im\varphi} r^2 \vec{r} F^{n'l'}(r) P_{l'}^{m'}(\cos\theta) e^{im'\varphi} d\tau$$

L'intégration sur les fonctions sphériques met en jeu les mêmes fonctions que le calcul des éléments de matrice de $\vec{r}$. Elle donne donc un résultat nul pour $\Delta l = 3$.

Cette circonstance vaut d'être soulignée. Elle met en évidence le fait que le principe de correspondance donne des conditions suffi-

santes mais non nécessaires pour que tel élément de matrice soit nul.

10. Je vais indiquer maintenant quelques lois simples valables pour des rayonnements multipolaires d'ordre quelconque. On note d'abord que l'effet longitudinal est le même pour les rayonnements di, quadru, octopolaire. Bowen (8) en conclut qu'il reste le même pour les ordres supérieurs. La démonstration est immédiate :

Pour $\theta = 0$ le produit scalaire $\vec{u}\,\vec{r}$ se réduit à x_3. Dans le développement (3) du potentiel-vecteur le terme général devient :

$$\vec{A}^{(n)} = -\frac{\varepsilon}{R}\frac{1}{n!}\frac{1}{c^{n+1}}d_t^n x^n \vec{v}$$

La précession de Larmor ne change pas les fréquences dans x_3^n et décompose le mouvement de $\vec{v}$ de la même façon que le mouvement de $\vec{r}$: deux vibrations circulaires de sens inverse et de pulsations $\omega \pm \Delta\omega$ dans le plan x_1Ox_2 et une vibration rectiligne dirigée suivant Ox_3. Dans la formule (1) donnant $\vec{E}$, $\vec{A}_\perp$ se réduit à la composante de $\vec{A}$ dans le plan x_1Ox_2. $\vec{E}$ se composera donc des seules vibrations de ce plan. Comme le développement (3) est antérieur aux décompositions en rayonnements multipolaires électriques et magnétiques le résultat est valable pour l'ensemble de ces rayonnements.

En conclusion, les rayonnements multipolaires des différents ordres, tant électriques que magnétiques présentent le même effet Zeeman longitudinal que celui du dipôle, à savoir deux vibrations circulaires, de sens inverses, de pulsations $\omega \pm \Delta\omega$.

L'importance de cette loi provient du fait qu'elle caractérise les modes de rayonnements « naturels » par opposition aux modes de rayonnements « forcés ». Dans ce dernier cas les règles de sélection usuelles sont enfreintes par l'atome sous l'action des champs extérieurs. Sauf dans des cas très particuliers l'effet Zeeman longitudinal comportera alors des composantes d'écart supérieur à $\Delta\omega$.

Comparons maintenant les effets transversaux des rayonnements électriques et magnétiques. Pour $\theta = 90^0$ $\vec{u}\,.\,\vec{r}$ se réduit à x_1. D'après l'équation (6) nous avons à considérer pour le terme d'ordre $n+1$ du potentiel vecteur les expressions

$$\vec{A}_e^{(n+1)} = x_1^n \vec{r} \quad \vec{A}_m^{(n+1)} = \vec{u} \wedge [x_1^{n-1} \vec{r} \wedge \vec{v}]$$

Ces expressions mettent en jeu respectivement les moments 2^{n+1}, 2^{n-1} polaires électriques et 2^n, 2^{n-2} ... polaires magnétiques du n^e ordre. Nous allons donc obtenir des résultats valables pour la superposition de tous ces rayonnements mais valables aussi, nous le verrons, pour chacun d'eux.

Rappelons d'abord ce résultat classique que l'effet Zeeman du dipôle magnétique $\vec{M} = -\frac{\varepsilon}{2}\vec{r} \wedge \vec{v}$ est l'effet « inversé » du dipôle électrique, les composantes π occupant la place des composantes σ et *vice versa* (fig. 4).

π 2
σ 1 1
dipole électrique

1 1
2
dipole magnétique

Fig. 4. — Effet Zeeman transversal.

Remarquons ensuite que, la direction d'observation étant Ox_1, le trièdre défini par $\vec{u}\,\vec{j}$ et $\vec{k}$ au § 6 se confond, à une translation près, avec le trièdre $Ox_1x_2x_3$. En substituant les expressions (9) dans les équations (1) pour obtenir les champs nous voyons que $\vec{E}$ par exemple est proportionnel aux quantités :

$$\vec{E}_e^{(n+1)} = x_1^n x_2 \vec{j} + x_1^n x_3 \vec{k} \qquad (10_1)$$

$$\vec{E}_m^{(n+1)} = -\, x_1^{n-1} M_3 \vec{j} + x_1^{n-1} M_2 \vec{k} \qquad (10_2)$$

M_2 et M_3 désignant les composantes de $\vec{M}$ suivant Ox_2 et Ox_3. Considérons d'abord $\vec{E}_e^{(n+1)}$. Nous avons les identités :

$$x_1^n x_2 = \frac{1}{2^{n+1}i}[(x_1 + ix_2) + (x_1 - ix_2]^n[(x_1 + ix_2) - (x_1 - ix_2)] \qquad (11_1)$$

$$x_1^n x_3 = \frac{1}{2^n}[(x_1 + ix_2) + (x_1 - ix_2)]^n x_3. \qquad (11_2)$$

Quand on applique le champ magnétique, $x_1 + ix_2$ et $x_1 - ix_2$ sont multipliés respectivement par $e^{i\Delta\omega}$ et $e^{-i\Delta\omega}$, tandis que x_3 ne change pas. En développant le second membre de la première des identités précédentes on voit apparaître dans les composantes σ les pulsations $\omega + (n + 1)\Delta\omega$, $\omega + (n - 1)\Delta\omega$, ... ; $\omega - (n + 1)\Delta\omega$; tandis que dans la seconde identité donnant les composantes π n'apparaissent que les pulsations $\omega + n\Delta\omega$, $\omega + (n - 2)\Delta\omega$, ..., $\omega - n\Delta\omega$.

On en déduit que dans l'effet Zeeman d'une raie « naturelle » une composante π et une composante σ ne s'observent jamais pour un même décalage $p\Delta\omega$ par rapport à la position initiale de la raie.

Il est facile d'établir en outre *qu'il n'y a jamais de composante centrale σ*. La question ne se pose que pour n impair :

$$n = 2K + 1.$$

Les termes centraux du développement de (11_1) sont :

$$[c_{2k+1}^{k}(x_1 + ix_2)^{k+1}(x_1 - ix_2)^{k} + c_{2k+1}^{k+1}(x_1 + ix_2)^{k}(x_1 - ix_2)^{k+1}](x_1 + ix_2 - \overline{x_1 - ix_2})$$

et le coefficient du terme en $(x_1 + ix_2)^{k+1}(x_1 - ix_2)^{k+1}$ qui donnerait la composante centrale est $c_{2k+1}^{k+1} - c_{2k+1}^{k} = 0$.

Pour les rayonnements magnétiques, en vertu de la propriété rappelée précédemment $-M_3$ et M_2 se comportent du point de vue de la décomposition Zeeman comme x_3 et x_2. Mais M_3 figure dans (10_2) en facteur de $\vec{j}$, c'est-à-dire dans les composantes σ tandis que M_2 figure dans les composantes π. Les raisonnements précédents concernant les rayonnements polaires électriques sont d'ailleurs encore valables ici et l'on voit *qu'on passe des effets Zeeman de ces derniers*



Fig. 5. — Effet Zeeman transversal.

à ceux des rayonnements polaires magnétiques en intervertissant les composantes π *et* σ. La figure 5 donne par exemple l'effet Zeeman d'un quadrupôle magnétique. Il est facile de voir que ce résultat subsiste pour une direction d'observation quelconque.

Les démonstrations données valent pour la superposition des effets Zeeman des divers rayonnements multipolaires qui interviennent dans $x_1^n \vec{r}$ et $x_1^{n-1}(\vec{r} \wedge \vec{v})$ mais un raisonnement par récurrence montre que ces lois, purement qualitatives, valent pour un rayonnement particulier. En effet pour les rayonnements multipolaires électriques par exemple, les effets Zeeman du dipôle et du quadrupôle suivent ces lois. L'effet Zeeman de l'octopôle subsiste seul quand on retranche l'effet du dipôle de l'effet total du 3e ordre. Cette soustraction ne change rien aux lois qualitatives énoncées qui sont par suite valables pour l'octopôle et ainsi de suite.

Note. — Calcul des valeurs moyennes de a_0^6, $a_0^4 a_+^2$, . . .

Les équations (8) sont équivalentes à l'équation vectorielle :

$$\vec{r} = \vec{a} \cos \omega t + \vec{b} \sin \omega t$$

Les vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont rectangulaires. L'origine des temps est choisie de façon convenable. Si a_1, a_2, a_3, et b_1, b_2, b_3 sont les compo-

santes de $\vec{a}$ et $\vec{b}$ suivant les axes, a_+, a_- et a_0 leur sont liés par les relations :

$$(1) \quad \begin{cases} 4a_+^2 = (a_1 + b_2)^2 + (a_2 - b_1)^2 \\ 4a_-^2 = (a_1 - b_2)^2 + (a_2 + b_1)^2 \\ a_0^2 = a_3^2 + b_3^2 \end{cases}$$

Adjoignons aux vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ un 3e vecteur $\vec{c} = \vec{a} \wedge \vec{b}$ et désignons par φ, ψ, θ, les angles d'Euler du trièdre $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Exprimons a_1, a_2, a_3 et b_1, b_2, b_3, en fonction de ces angles. L'énergie $I = \vec{a}^2 + \vec{b}^2$ est supposée constante. La statistique se fait alors en admettant

1° que le vecteur $\vec{c}$ a toutes les orientations possibles dans l'espace avec une égale probabilité ;

2° qu'il en est de même du vecteur $\vec{a} + \vec{b}$ dans le plan perpendiculaire à c ;

3° que l'angle de $\vec{a}$ et de $\vec{a} + \vec{b}$ a aussi les valeurs possibles avec une égale probabilité.

On trouve ainsi : $\overline{a_1^2}$, $\overline{a_1^4}$, $\overline{a_1^6}$, ... et ensuite grâce aux relations (1), $\overline{a_+^2}$, $\overline{a_+^4}$, $\overline{a_+^6}$...

Les résultats s'expriment très simplement en considérant les expressions : $I = 2a_+^2 + 2a_-^2 + a_0^2$, I^2, I^3. La valeur moyenne d'un terme du 6e degré par exemple est inversement proportionnelle à son coefficient dans le développement de I^3. On obtient alors le système de nombres proportionnels donnés dans le texte.

BIBLIOGRAPHIE

1. Rubinowicz et Blaton. — *Erg. der exakten Naturw.*, **11** (1932), 176.
2. Huff et Houston. — *Phys. Rev.*, **36** (1930), 842.
3. J. Yvon. — *C. R.*, **216**, (1943), 585 + erratum 852.
4. E. Durand. — *C. R.*, **222** (1946), 1044.
5. H. C. Brinkman. — Dissertation, Utrecht (1932).
6. P. Jacquinot et J. Brochard. — *C. R.*, **216** (1943), 581.
7. J. Brochard, P. Jacquinot et P. Pluvinage. — *C. R.*, **220** (1945), 38.
8. Bowen. — *Rev. of Mod. Phys.*

ÉTUDE, EN DEUXIÈME APPROXIMATION, DE LA TRANSPARENCE ACOUSTIQUE D'UNE PLAQUE RECTANGULAIRE

Par Théodore VOGEL
Centre de Recherches du C. N R. S. à Marseille.

Nous avons étudié, dans une publication récente [1], les vibrations d'une plaque élastique rectangulaire, posée sur les bords d'une fenêtre pratiquée dans un mur rigide indéfini, et soumise à l'action d'ondes sonores planes se propageant normalement au mur. Après avoir obtenu la loi des vibrations par la méthode des coordonnées normales, nous avons principalement porté notre attention sur la « transparence » de la plaque, c'est-à-dire sur le rapport de l'énergie moyenne communiquée à l'air au delà du mur, à l'énergie moyenne des ondes sonores incidentes. Cette grandeur se présente sous la forme d'une série infinie de termes dont chacun est relatif à l'une des coordonnées normales (c'est-à-dire, à l'une des pulsations propres) de la plaque :

$$(1) \qquad \mathfrak{T} = \sum \frac{\omega^2}{4} | q_{rs} |^2 = \sum \frac{0,64}{r^2 s^2} \left[1 + \beta_{rs}^2 \left(\frac{x_{rs}^2 - 1}{x_{rs}} \right)^2 \right]^{-1}.$$

Dans cette formule, ω désigne la pulsation des ondes sonores, q_{rs} la coordonnée normale d'ordre (r, s), r et s sont deux entiers impairs, $x_{rs} = \omega/\omega_{rs}$ est le désaccord de la pulsation forcée par rapport à la pulsation propre d'ordre (r, s) de la plaque, et $\beta_{rs} = \frac{m\omega_{rs}}{2\rho c}$ (m masse de la plaque par unité de surface, ρ densité de l'air, c vitesse du son dans l'air).

Nous avons ensuite donné une expression approximative de la transparence $\mathfrak{T}$ en termes finis, à savoir :

$$(2) \qquad \frac{0,32\,K}{ab\omega} < \mathfrak{T} < \frac{0,32\,K}{ab\omega} + \frac{4\rho^2 c^2}{m^2 \omega^2}$$

[1] Th. Vogel. *J. de Phys.* [8], 7, (1946), 193.

(a, b dimensions de la plaque ; K coefficient de la formule des pulsations propres $\omega_{rs} = K\left(\frac{r^2}{a^2} + \frac{s^2}{b^2}\right)$). Le terme en ω^{-2} est celui que Davis avait trouvé en traitant la plaque comme un piston se déplaçant parallèlement à lui-même [1]; on voit que dans de nombreux cas ce « terme de Davis » sera moins important que celui en ω^{-1}, dont l'existence n'avait pas été signalée, à notre connaissance.

Nous nous proposons, dans ce qui suit, de compléter ces résultats par la considération de quelques cas moins simples, dont le problème précédent peut être considéré, à première vue, comme une schématisation un peu sommaire ; nous montrerons qu'il en constitue, en réalité, une première approximation tout à fait acceptable, au moins pour ce qui concerne la valeur de la transparence.

*
* *

1. Plaque sous incidence oblique. — Prenons des axes rectangulaires de coordonnées Ox et Oy coïncidant avec deux des bords de la plaque, et soit :

$$(x \cos \theta + y \sin \theta) \cos \varphi + z \sin \varphi = 0$$

l'équation de la surface d'onde passant par le sommet O de la plaque. Tout point (x, y, o) de cette dernière se trouve à une distance :

$$d = (x \cos \theta + y \sin \theta) \cos \varphi$$

de la surface d'onde considérée, d'où une différence de marche d/c de l'ébranlement sonore en ce point par rapport à l'ébranlement en O. Si nous posons, pour la vitesse des molécules incidentes en O :

$$\dot{u}_0 = \sin \omega t,$$

cette vitesse en (x, y, o) sera :

$$(3) \quad \dot{u}_0(x, y) = \sin \omega\left[t - \frac{x \cos \theta + y \sin \theta}{c} \cos \varphi\right] = \sin(\omega t - \alpha x - \beta y)$$

avec α et β nuls pour l'incidence normale $\left(\varphi = \frac{\pi}{2}\right)$, et inférieurs à 1 dans toute la gamme audible. Nous avons montré, dans le travail cité, que nous rappellerons désormais par le sigle VP, que la force appliquée au point (x, y) de la plaque du fait des ondes sonores était :

$$F(x, y, t) = 2\rho c(\dot{u}_0 - \dot{u})$$

u étant le déplacement du point (x, y) au cours des vibrations ; dans le calcul de la force généralisée F_{rs} correspondant à la coordonnée

[1] A. H. DAVIS. *Phil. Mag.* [7], **15** (1933), 309.

normale q_{rs} (VP, p. 194), le terme en u nous donnera ici le même résultat :

$$-\frac{1}{2}\rho cab\dot{q}_{rs},$$

nous ne nous en occuperons donc pas davantage. Le terme $2\rho c\dot{u}_0(x, y, t)$ donnera :

$$\int_0^a\int_0^b 2\rho c.\sin(\omega t - \alpha x - \beta y)\sin\frac{r\pi x}{a}\sin\frac{s\pi y}{b}\,dxdy$$
$$= 2\rho c\sin\omega t\int\int\cos(\alpha x + \beta y)\sin\frac{r\pi x}{a}\sin\frac{s\pi y}{b}\,dxdy$$
$$-2\rho c\cos\omega t\int\int\sin(\alpha x + \beta y).\sin\frac{r\pi x}{a}\sin\frac{s\pi y}{b}\,dxdy$$
$$= \frac{2\rho c.\frac{rs\pi^2}{ab}}{\left[\left(\frac{r\pi}{a}\right)^2 - \alpha^2\right]\left[\left(\frac{s\pi}{b}\right)^2 - \beta^2\right]}\{[1 - \cos(a\alpha + r\pi) - \cos(a\alpha + b\beta + r\pi + s\pi)]$$
$$\sin\omega t + [\sin(a\alpha + r\pi) + \sin(b\beta + s\pi) - \sin(a\alpha + b\beta + r\pi + s\pi)]\cos\omega t\}$$
$$= \frac{\frac{8\rho crs\pi^2}{ab}\sin(\omega t - \psi_{rs})}{\left[\left(\frac{r\pi}{a}\right)^2 - \alpha^2\right]\left[\left(\frac{s\pi}{b}\right)^2 - \beta^2\right]}.\left|\sin\frac{a\alpha + r\pi}{2}\sin\frac{b\beta + s\pi}{2}\right| = \mathrm{PI}\sin(\omega t - \psi_{rs})$$

où P ne dépend que de l'ordre de la résonance :

$$(4) \qquad P(r, s) = \frac{8\rho c}{ab}\cdot\frac{rs\pi^2}{\left[\left(\frac{r\pi}{a}\right)^2 - \alpha^2\right]\left[\left(\frac{s\pi}{b}\right)^2 - \beta^2\right]}$$

et se réduit, sous incidence normale, à $8\rho cab/rs\pi^2$ (résultat de VP); et où I est un facteur d'incidence, qui dépend en outre de la parité des indices r et s, à savoir :

$$(5) \qquad \begin{cases} r, s \text{ pairs} \ldots & I_1 = \left|\sin\frac{a\alpha}{2}\sin\frac{b\beta}{2}\right| \\ r, s \text{ impairs} \ldots & I_2 = \left|\cos\frac{a\alpha}{2}\cos\frac{b\beta}{2}\right| \\ r \text{ pair, } s \text{ impair} \ldots & I_3 = \left|\sin\frac{a\alpha}{2}\cos\frac{b\beta}{2}\right| \\ r \text{ impair, } s \text{ pair} \ldots & I_4 = \left|\cos\frac{a\alpha}{2}\sin\frac{b\beta}{2}\right|. \end{cases}$$

Enfin ψ est un angle de déphasage facile à calculer, mais dont la valeur ne nous importe pas ici.

En portant la nouvelle expression de la force généralisée dans l'équation différentielle en q_{rs} et en procédant comme dans VP, il vient aisément :

$$\ddot{q}_{rs} + \frac{2\rho c}{m}\dot{q}_{rs} + \omega_{rs}^2 q_{rs} = \frac{4\mathrm{PI}}{mab}\sin(\omega t - \psi_{rs})$$

et pour la transparence :

$$\mathcal{T} = \sum\left(\frac{\mathrm{PI}}{\rho cab}\right)^2\left[1 + \beta_{rs}^2\left(\frac{x_{rs}^2 - 1}{x_{rs}}\right)^2\right]^{-1} \tag{6}$$

expression qui ne diffère de celle relative à l'incidence normale que par le facteur $(\mathrm{PI}/\rho cab)^2$ qui remplace $(0{,}8/rs)^2$.

Il est naturel de grouper d'abord les termes de (6) suivant les quatre formes (5) de I, soit, en traitant Σ comme un opérateur :

$$\mathcal{T} = \left[\mathrm{I}_1^2 \sum_{\substack{r \text{ pair} \\ s \text{ pair}}} + \mathrm{I}_2^2 \sum_{\substack{r \text{ impair} \\ s \text{ impair}}} + \mathrm{I}_3^2 \sum_{\substack{r \text{ pair} \\ s \text{ impair}}} + \mathrm{I}_4^2 \sum_{\substack{r \text{ impair} \\ s \text{ pair}}}\right] \frac{\mathrm{P}^2/\rho^2c^2a^2b^2}{1 + \beta^2\left(\dfrac{x^2 - 1}{x}\right)^2}. \tag{7}$$

Or, nous avons exposé (¹) une méthode de calcul approché des sommes des valeurs d'une fonction $\mathrm{F}(r, s)$ afférentes aux nœuds d'un quadrillage régulier dans le plan (r, s) ; cette somme est, d'après la méthode en question, remplacée par une intégrale étendue à l'aire couverte par le quadrillage, divisée par la surface d'une maille. Dans le cas présent, nous avons affaire à quatre réseaux quadrillés distincts, dont les mailles ont la même surface 2×2 (puisqu'on passe d'un r au suivant, et d'un s au suivant, en ajoutant 2, dans les quatre cas). Il est vrai que les aires ne sont pas limitées par les mêmes droites ($r = 2$ et $s = 2$ dans le premier cas, $r = 1$ et $s = 1$ dans le deuxième, r (ou s) $= 2$, s (ou r) $= 1$ dans le troisième et le quatrième) au voisinage des axes des coordonnées ; mais si, comme nous le supposons toujours, les sommes considérées sont relatives à des pulsations suffisamment élevées par rapport à la fondamentale, et intéressent par conséquent des surfaces du premier quadrant suffisamment grandes, cette différence entre les quatre intégrales sera de peu d'importance, et nous pourrons les étendre toutes au même domaine du plan (r, s). Soit S leur valeur commune, 4 est la surface de la maille, donc :

$$\mathcal{T} = (\mathrm{I}_1^2 + \mathrm{I}_2^2 + \mathrm{I}_3^2 + \mathrm{I}_4^2) \cdot \frac{\mathrm{S}}{4}.$$

Mais :

$$\mathrm{I}_1^2 + \mathrm{I}_2^2 + \mathrm{I}_3^2 + \mathrm{I}_4^2 = \sin^2\frac{a\alpha}{2}\left(\sin^2\frac{b\beta}{2} + \cos^2\frac{b\beta}{2}\right) + \cos^2\frac{a\alpha}{2}\left(\sin^2\frac{b\beta}{2} + \cos^2\frac{b\beta}{2}\right) = 1 ;$$

d'où enfin :

$$\mathcal{T} = \frac{1}{4}\mathrm{S}, \tag{8}$$

expression qui ne diffère de (1) que par le fait que $(\mathrm{P}/\rho cab)^2$ y remplace $(0{,}8/rs)^2$ dans les $\mathrm{F}(r, s)$ à sommer.

(¹) Th. Vogel, *Comptes Rendus* **224**, (1947), 727.

Pour avoir la transparence en termes finis, il nous reste à évaluer, comme il a été fait dans VP (p. 195), les sommes partielles $\sum_{<\omega} F(r, s)$; $\sum_{\omega} F(r, s)$; $\sum_{>\omega} F(r, s)$; étendues respectivement à tous les r, s tels que ω_{rs} soit très inférieure à ω, de l'ordre de ω, ou très supérieure à ω, et où :

$$F(r,s) = \left(\frac{P}{\rho cab}\right)^2 = \left[\frac{8rs\pi^2}{a^2b^2\left(\frac{r^2\pi^2}{a^2} - \alpha^2\right)\left(\frac{s^2\pi^2}{b^2} - \beta^2\right)}\right]^2 = \left[\frac{8rs\pi^2}{(r^2\pi^2 - a^2\alpha^2)(s^2\pi^2 - b^2\beta^2)}\right]^2.$$

Faisons les changements de variables :

$$r = aR \cos\psi ; \qquad s = bR \sin\psi ; \qquad \operatorname{tg}\psi = t ;$$

il vient :

$$F = \frac{0{,}64}{a^2b^2}\left[\frac{R^2 \sin\psi \cos\psi}{\left(R^2\cos^2\psi - \frac{\alpha^2}{\pi^2}\right)\left(R^2\sin^2\psi - \frac{\beta^2}{\pi^2}\right)}\right]^2$$

$$= \frac{0{,}64}{a^2b^2}\left[\frac{R^2 t(1+t^2)}{\left(R^2 - \frac{\alpha^2}{\pi^2} - \frac{\alpha^2}{\pi^2}t^2\right)\left(R^2t^2 - \frac{\beta^2}{\pi^2} - \frac{\beta^2}{\pi^2}t^2\right)}\right]^2.$$

Or :

$$\frac{\alpha^2}{\pi^2} = \frac{\omega^2\cos^2\theta\cos^2\varphi}{\pi^2c^2} ; \qquad \frac{\beta^2}{\pi^2} = \frac{\omega^2\sin^2\theta\cos^2\varphi}{\pi^2c^2} ;$$

ces deux expressions sont au plus de l'ordre de $\omega^2/10c^2$, soit de $\omega^2.10^{-10}$, nettement inférieur à 1, alors que R^2 est grand dans tous les cas de la pratique (pulsation fondamentale très grave, généralement infrasonore). Nous pouvons donc négliger $\frac{\alpha^2}{\pi^2}$ et $\frac{\beta^2}{\pi^2}$ devant R^2, et écrire :

$$(9) \qquad F = \frac{0{,}64}{a^2b^2} \cdot \frac{R^4t^2(1+t^2)^2}{\left(R^2 - \frac{\alpha^2}{\pi^2}t^2\right)^2\left(R^2t^2 - \frac{\beta^2}{\pi^2}\right)^2}.$$

Pour avoir la partie principale de la transparence, il suffira d'ailleurs de calculer $\sum_{\omega} F$ (cf. VP), soit :

$$\frac{0{,}64}{a^2b^2} \cdot \frac{1}{4}\int_R^{R+1/\sqrt{ab}} R\,dR \int_{1/bR}^{aR} dt \cdot \frac{R^4t^2(1+t^2)}{\left(R^2 - \frac{\alpha^2}{\pi^2}t^2\right)^2\left(R^2t^2 - \frac{\beta^2}{\pi^2}\right)^2}.$$

Cette intégration ne présente aucune difficulté de principe, puisqu'il s'agit d'une fraction rationnelle ; mais les calculs sont assez laborieux dans le cas général. On pourra se borner, pour simplifier (et sans que d'ailleurs cette particularisation fasse rien perdre d'essentiel), au cas

où les ondes sonores sont parallèles à l'un des bords de la plaque. Soit par exemple $\beta = 0$; alors :

$$F \# \frac{0{,}16}{ab} \int_{R}^{R+1/\sqrt{ab}} R\,dR \int_{1/bR}^{aR} \frac{(1+t^2)dt}{t^2\left(R^2 - \frac{\alpha^2}{\pi^2} t^2\right)^2}$$

$$= \frac{0{,}08}{ab} \int_{1/bR}^{aR} dt \, \frac{1+t^2}{t^2} \left[\frac{1}{R^2 - \frac{\alpha^2}{\pi^2} t^2}\right]_{R+1/\sqrt{ab}}$$

$$\# \frac{0{,}08}{ab} \int dt \left[R^{-2}\left(t^{-2} + \frac{R^2 + \alpha^2/\pi^2}{R^2 - \frac{\alpha^2}{\pi^2} t^2}\right) - \left(R + \frac{1}{\sqrt{ab}}\right)^{-2}\left(t^{-2} + \frac{(R+1/\sqrt{ab})^2 + \alpha^2/\pi^2}{(R+1/\sqrt{ab})^2 - \frac{\alpha^2}{\pi^2} t^2}\right)\right]$$

$$\# \frac{0{,}08}{ab}\left[\frac{2/\sqrt{ab}}{R^3}(a+b)R + \frac{\alpha^2}{\pi^2} \cdot \frac{4/\sqrt{ab}}{R^5} aR\right],$$

et si nous remplaçons a et b par leur moyenne géométrique $\sqrt{ab}$ comme dans VP :

$$(10) \qquad \mathfrak{T}_\omega = \frac{0{,}32K}{ab\omega}\left[1 + \frac{\alpha^2 K}{\pi^2 \omega}\right].$$

L'obliquité ajoute donc au terme principal de la transparence « normale » une fraction de l'ordre de $\frac{K\omega \cos^2 \varphi}{\pi^2 c^2}$ de celle-ci, soit une dizaine de pour cent au maximum (K sera en général de l'ordre de 10^5 au plus, cf. VP ; ω de l'ordre de 10^4 ; $\pi^2 c^2$ de l'ordre de 10^{10}) : son effet est donc négligeable.

Ce résultat nous dispense de nous intéresser aux autres cas d'obliquité, dont il n'y a pas de raisons de penser que l'effet serait plus grand. Nous aurions pu, d'autre part, conserver les $\frac{\alpha^2}{\pi^2}$ et $\frac{\beta^2}{\pi^2}$ devant R^2 : les calculs auraient eu le même aspect que plus haut, en changeant les limites d'intégration en R ; on aurait finalement abouti à une expression de la forme :

$$\frac{0{,}04}{a^2 b^2}\left[(a+b)R \cdot \frac{4\sqrt{ab} + \ldots}{R^3 - \frac{2\alpha^2}{\pi^2} R - \ldots} + \frac{\alpha^2}{\pi^2} \cdot aR \cdot \frac{8\sqrt{ab} + \ldots}{R^5 - 4\frac{\alpha^2}{\pi^2} R^3 - \ldots}\right]$$

ce qui ne conduit encore qu'à une correction du second ordre par rapport à (10).

On peut noter en passant ce résultat intéressant : sous incidence rasante (ondes sonores venant lécher une paroi élastique), la transparence est sensiblement la même que sous incidence normale. Conclusion qui n'est paradoxale qu'à première vue, et que tend au contraire

à confirmer toute l'expérience de la réception sur microphones encastrés, aussi bien en salle réverbérante qu'à l'extérieur : c'est ainsi qu'on avait remarqué, pendant la guerre de 1914-1918, que la réponse des microphones de repérage par le son était au moins aussi bonne lorsque ceux-ci étaient placés au fond d'une fosse de 1 m. de profondeur environ.

*
* *

2. Amplitudes de vibration finies. — Toutes les équations de VP. supposent les oscillations petites, et plus précisément négligent les termes d'énergie de degré supérieur au deuxième par rapport aux variables de Lagrange. Or on obtient, en partant de cette hypothèse classique, des expressions qui prévoient pour les variables en question de très fortes amplitudes au voisinage de la résonance d'un mode propre ; et de plus, lors du calcul de la transparence, nous avons fait remarquer que pour des pulsations forcées suffisamment élevées il y aura toujours résonance ou quasi-résonance sur un ou plusieurs modes propres, et nous en avons tenu compte dans le calcul. Il semblerait donc que nous n'appliquions la théorie des petites oscillations que pour aboutir à des régimes où elle n'est pas valable ; qu'il ne s'agisse pourtant pas là d'un jeu mathématique vain, mais d'une première approximation tout à fait acceptable, de nombreux problèmes analogues nous le font heureusement prévoir, et nous avons montré (VP., p. 199 sq.) que l'expérience le confirme dans les cas mêmes que nous avons traités. Il n'en reste pas moins vrai qu'il serait important d'obtenir une deuxième approximation : c'est ce que nous allons tenter de faire pour le problème fondamental de la plaque simple sous incidence normale, moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices.

Ces hypothèses sont les suivantes :

1° Les déformations de la plaque restent suffisamment petites pour pouvoir être caractérisées en tout point (x, y) par un déplacement $u(x, y, t)$ normal au plan de repos xOy.

2° Une seule $q_{r_0 s_0} = q_0$ des variables de Lagrange est voisine de la résonance à la pulsation considérée ω. Nous savons que ceci n'est pas exact ; mais nous sommes d'autre part portés à supposer que cette hypothèse ne nous écartera pas trop des résultats corrects, pour ce qui concerne la transparence, puisque le terme de $\mathfrak{E}$ (en première approximation) dû aux modes résonants est $0{,}32\ K/ab\omega$, alors que si le mode $(r, 1)$ ou $(1, s)$ résonnait tout seul, son apport serait $0{,}64/r^2$ ou $0{,}64/s^2$, c'est-à-dire $\frac{0{,}64 K}{ab\omega}$.

3° Tout en étant grand devant les autres q_{rs}, q_0 reste suffisamment petit pour que son carré soit de l'ordre de q_{rs}.

A l'approximation ainsi définie, il n'y aura lieu de retenir dans les équations du mouvement que des termes d'ordres non supérieurs à celui de q_{rs}, ce qui conduit à prévoir dans les expressions de T et de V, outre les termes quadratiques, des termes en $q_0^2\dot{q}_0^2$, $q_0\dot{q}_0\ddot{q}_{rs}$, et en q_0^3, $q_0^2 q_{rs}$. Les énergies s'écrivent donc :

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} T &= \frac{1}{2}\Sigma\dot{q}_{rs}^2 + \frac{2}{3} mN\alpha_0 q_0 \dot{q}_0^2 + mN q_0 \dot{q}_0 \Sigma\alpha_{rs}\dot{q}_{rs} \\ V &= \frac{1}{2} mN\Sigma\omega_{rs}^2 q_{rs}^2 + mN q_0^2 \Sigma\gamma_{rs} q_{rs} + \frac{1}{3} mN\gamma_0 q_0^3. \end{aligned} \right.$$

La force généralisée étant toujours donnée par :

$$\frac{8\rho cab}{\pi^2 rs} \sin \omega t - \frac{1}{2}\rho cab\dot{q}_{rs} \text{ pour } r, s \text{ impairs,}$$

les équations du mouvement sont :

$$(12)\quad \left\{ \begin{aligned} &\ddot{q}_{rs} + \frac{2\rho c}{m}\dot{q}_{rs} + \omega_{rs}^2 q_{rs} = \frac{32\rho c}{\pi^2 rsm} \sin \omega t - (\alpha_{rs}\dot{q}_0^2 + \alpha_{rs} q_0\ddot{q}_0 + \gamma_{rs} q_0^2) \\ &\ddot{q}_0 + \frac{2\rho c}{m}\dot{q}_0 + \omega^2 q_0 = \frac{32\rho c}{\pi^2 r_0 s_0 m} \sin \omega t - \left(\frac{2}{3}\alpha_0\dot{q}_0^2 + \frac{4}{3}\alpha_0 q_0\ddot{q}_0 + \gamma_0 q_0^2\right). \end{aligned} \right.$$

On voit s'introduire un mode assez particulier de couplage, qui paraît d'ailleurs intuitivement raisonnable dans nos hypothèses : q_0, qui est grand, influe sur les q_{rs} ; ceux-ci sont sans réaction sur lui.

La méthode classique de résolution des (12) en deuxième approximation, qui consiste à remplacer q_0 au second membre par sa première approximation (VP) :

$$q_0^{(1)} = \frac{1{,}6}{r_0 s_0 \omega} \cos \omega t,$$

donne sans difficulté :

$$(13)\quad q_{rs} = -\frac{\gamma_{rs} U^2}{2\omega^2\omega_{rs}^2} + q_{rs}^{(1)} - \left(\gamma_{rs} + \frac{\alpha_{rs}}{2\omega^2}\right) \cdot \frac{2{,}56}{r_0^2 s_0^2} \cdot \frac{\cos(2\omega t - \varphi_{rs})}{\frac{16\rho^2 c^2\omega^2}{m^2} + (\omega_{rs} - 4\omega^2)^2}$$

avec $\omega_{rs} = \omega$ pour q_0. Nous retrouvons le résultat expérimental bien connu : à la résonance, les vibrations de la plaque ont lieu autour d'une déformée moyenne qui ne coïncide pas avec le plan de repos ; et aux vibrations à l'unisson s'ajoute une composante à l'octave supérieur.

Du point de vue de la transparence, aux termes $\mathfrak{T}^{(1)}$ calculés dans VP s'ajoute la correction :

$$\mathfrak{T}^{(2)} = \frac{4\omega^2}{4} \sum \left(\alpha_{rs} - \frac{\gamma_{rs}}{2\omega^2}\right)^2 \frac{6{,}56}{r_0^4 s_0^4} \cdot \frac{1}{\frac{16\rho^2 c^2\omega^2}{m^2} + (\omega_{rs}^2 - 4\omega^2)^2}$$

ou encore, avec les notations rappelées au § 1 :

$$\mathfrak{E}^{(2)} = \frac{0{,}41 m^2}{\rho^2 c^2 r_0^4 s_0^4} \sum \left(\alpha_{rs} - \frac{\gamma_{rs}}{2\omega^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 + \beta_{rs}^2 \left(\frac{1 - 4x^2}{x} \right)^2}. \tag{14}$$

Il faut voir maintenant s'il est possible d'évaluer, au moins grossièrement, les coefficients α, γ que l'on avait posés *a priori*. Voyons d'abord pour l'énergie cinétique ; nous avons postulé que

$$\frac{1}{2} m . \iint \dot{u}^2 dx dy$$

avait la forme :

$$\frac{1}{2} m \Big[\sum \dot{q}_{rs}^2 \iint f_{rs}^2 dx dy + \frac{4}{3} \alpha_0 q_0 \dot{q}_0^2 \iint f_0^2 dx dy + q_0 \dot{q}_0 \sum \alpha_{rs} \dot{q}_{rs} \iint f_{rs}^2 dx dy \Big] ;$$

il faut pour cela que $\dot{u}$ soit de la forme :

$$\dot{u} = \sum \dot{q}_{rs} f_{rs} + \mathrm{A} q_0 \dot{q}_0$$

avec les conditions :

$$\iint \mathrm{A}^2 dx dy = \frac{4}{3} \alpha_0 \iint f_0^2 dx dy ; \quad \iint \mathrm{A} f_{rs} dx dy = \frac{1}{2} \alpha_{rs} \iint f_{rs}^2 dx dy .$$

La deuxième de ces conditions montre que α_{rs} est le coefficient de f_{rs} dans le développement de $\mathrm{A}(x, y)$ en série de f ; la première donne alors :

$$\iint \mathrm{A}^2 dx dy = \sum \frac{\alpha_{rs}^2}{4} \mathrm{N} - \frac{4}{3} \alpha_0 \mathrm{N}$$

d'où :

$$\alpha_0 = \frac{3}{16} \sum \alpha_{rs}^2 .$$

L'expression de u est donc :

$$u = \sum q_{rs} f_{rs} + \frac{1}{2} q_0^2 \sum \frac{\alpha_{rs}}{2} f_{rs} = \sum (q_{rs} + \frac{1}{4} \alpha_{rs} q_0^2) f_{rs} = \sum \bar{q}_{rs} f_{rs} .$$

Attendu que $\sum q_{rs} f_{rs}$ est une première approximation, à laquelle la deuxième ne doit apporter qu'une légère correction, et que q_0^2 est de l'ordre de q_{rs}, il faut que les $\frac{1}{4} \alpha_{rs}$ soient petits devant l'unité. Donc :

$$\alpha_{rs} \ll 4 .$$

Passons à l'énergie potentielle. Celle-ci est toujours, en fonction des composantes du tenseur déformation (lesquelles se réduisent ici à e_{xx}, e_{yy} et e_{xy} en vertu de l'hypothèse 1°) :

$$V = \iiint\left[\frac{2\mu+\lambda}{8}(e_{xx}^2+e_{yy}^2) + \frac{\lambda}{4}e_{xx}e_{yy} + \frac{\mu}{2}e_{xy}^2\right]dxdydz$$
$$= \frac{\mu}{8}\iiint(3e_{xx}^2+3e_{yy}^2+3e_{xx}e_{yy}+4e_{xy}^2)dxdydz$$

en admettant la relation $\lambda = \mu$ à quoi conduisent les conditions de Cauchy (cela revient, on le sait, à adopter pour le coefficient $\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$ de Posson la valeur $\frac{1}{4}$, très voisine de ce que donne l'expérience). Mais pour que des termes du 3e degré apparaissent dans $V(q)$, il nous faudra prendre, au lieu des approximations classiques :

$$e_{xx} = 2z\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}; \qquad e_{yy} = 2z\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}; \qquad e_{xy} = 2z\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y},$$

les expressions complètes (1) :

$$e_{xx} = z\left[2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial xy}\right)^2\right]$$
$$e_{yy} = z\left[2\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial xy}\right)^2\right]$$
$$e_{xy} = z\left[2\frac{\partial^2 u}{\partial xy} + \frac{\partial^2 u\partial^2 u}{\partial xy\partial x^2} + \frac{\partial^2 u\partial^2 u}{\partial xy\partial y^2}\right]$$

L'intégration en z devra se faire sur toute l'épaisseur de la plaque de part et d'autre de la fibre neutre, soit de $z = -e/2$ à $z = +e/2$; il vient alors, en posant $\frac{\mu e^3}{12} = D$:

$$V = \frac{D}{2}\iint\left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 + \frac{4}{3}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial xy}\right)^2 + \frac{2}{3}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)\right]dxdy$$
$$+ \frac{D}{2}\iint\left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)^3 + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^3 + 3\left(\frac{\partial^2 u}{\partial xy}\right)^2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)\right.$$
$$\left. + \frac{1}{3}\frac{\partial^2 u\partial^2 u}{\partial x^2\partial y^2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)\right]dxdy + \ldots$$

En substituant $\sum \bar{q}_{rs}\cdot\frac{\partial^2 f_{rs}}{\partial i\partial j}$ pour $\frac{\partial^2 u}{\partial i\partial j}$, et en ne conservant que termes

(1) Cf. par ex. L. Brillouin. *Les tenseurs en mécanique et en élasticité,* Paris (1938), 220.

en q_{rs}, q_{rs}^2 et q_0^3 qui nous sont utiles, il vient, compte tenu des expressions de ω_{rs}^2 et de $\omega_0^2 = \omega^2$:

$$V = \frac{1}{2} mN \sum \omega_{rs}^2 q_{rs}^2 + \frac{1}{4} mN \sum \alpha_{rs} \omega_{rs}^2 q_0^2 q_{rs} + \frac{1}{4} mN\alpha_0 q_0^3 \omega^2$$
$$- \sum q_0^2 q_{rs} \cdot \frac{\pi^6 D}{2} \left[\left(\frac{r^2}{a^2} + \frac{s^2}{b^2} \right)\left(\frac{r_0^2}{a^2} + \frac{s_0^2}{b^2} \right)^2 - \frac{r_0^2(9r^2s_0^2 + 8r_0^2s^2)}{9a^4b^2} \right.$$
$$\left. - \frac{s_0^2(9s^2r_0^2 + 8s_0^2r^2)}{9a^2b^4} \right] \frac{ab}{rs\pi^2}$$
$$- q_0^3 \cdot \frac{\pi^6 D}{2} \left[\left(\frac{r_0^2}{a^2} + \frac{s_0^2}{b^2} \right)^3 + \frac{r_0^4 s_0^2}{a^4 b^2} + \frac{r_0^2 s_0^4}{a^2 b^4} \right] \frac{ab}{r_0 s_0 \pi^2} + \dots$$

Or nous avons :

$$m\omega_{rs}^2 = D\pi^4(r^2/a^2 + s^2/b^2) \qquad \text{et} \qquad N = ab/4\,;$$

par suite, la partie principale du coefficient de $q_0^2 q_{rs}$ est :

$$\frac{-6mN\omega_{rs}^2(r_0^2/a^2 + s_0^2/b^2)^2}{rs(r^2/a^2 + s^2/b^2)} = -6mN\omega_{rs}^2 . R(r, s, r_0, s_0).$$

R est de l'ordre de $1/rs$ lorsque ω_{rs} est de l'ordre de ω, et négligeable lorsque $\omega_{rs} \gg \omega$. De même, le coefficient de q_0^3 est :

$$-2mN\omega^2\left(\frac{r_0^2/a_0^2 + s_0^2/b^2}{r_0 s_0} + \dots \right) = -2mN\omega^2 R'(r_0, s_0)$$

où R′, de degré 0 en r_0, s_0, est de l'ordre de l'unité. On voit du même coup que ces deux coefficients sont grands devant les α_{rs}, de sorte que :

$$V \# \frac{1}{2} mN \sum \omega_{rs}^2 q_{rs}^2 - 6mN \sum \omega_{rs}^2 R q_0^2 q_{rs} - 2mN\omega^2 q_0^3$$

et que l'on peut prendre comme ordres de grandeur $\gamma_{rs} = -6\omega_{rs}^2 R$; $\gamma_0 = -6\omega^2$. La transparence additionnelle devient alors, par (14) :

$$\mathcal{E}^{(2)} = \frac{3{,}7m^2}{r_0^4 s_0^4 \rho^2 c^2} \sum_{\leq \omega} \frac{R^2}{x^4\left[1 + \beta_{rs}^2\left(\frac{1 - 4x^2}{x}\right)^2\right]}$$

Le terme résonant $\omega_{rs} = \omega$ apporte une contribution :

$$\frac{3{,}7m^2}{r_0^4 s_0^4 \rho^2 c^2} \cdot \frac{R'^2}{9\beta_0^2} = \frac{6{,}6}{r_0^4 s_0^4 \omega^2}.$$

Les autres termes ($\omega_{rs} < \omega$) contribuent approximativement :

$$\frac{3{,}7m^2}{r_0^4 s_0^4 \rho^2 c^2} \sum_{<\omega} \frac{R^2(r, s)}{\beta_{rs}^2 x^6} \# \frac{59}{r_0^4 s_0^4} \sum_{<\omega} \frac{R^2 \omega_{rs}^4}{\omega^6} < \frac{59}{r_0^4 s_0^4 \omega^2} \sum_{<\omega} R^2,$$

mais $R^2 \# 1/r^2s^2$, et nous avons vu (VP) que $\sum_{\varpi} 1/r^2s^2 = 1/0{,}64$; d'où :

$$\mathfrak{G}^{(2)} < \frac{66}{r_0^4 s_0^4 \omega^2}.$$

Puisqu'aussi bien c'est une borne supérieure de la correction que nous cherchons, plaçons-nous dans l'hypothèse où $r_0 s_0$ est le plus petit possible, soit $r_0 = 1$ ou $s_0 = 1$, $r_0^2 s_0^2 \# ab\omega/K$. Alors :

$$\mathfrak{G}^{(2)} < \frac{66K^2}{a^2b^2\omega^4}. \qquad (15)$$

Pour que cette correction ne fût pas négligeable devant $\mathfrak{G}^{(1)}$, il faudrait avoir $66K^2/a^2b^2\omega^4$ de l'ordre de $4\rho^2c^2/m^2\omega^2$, ou encore $4K/ab\omega$ de l'ordre de $\rho c/m$. Ce ne sera jamais le cas pour des pulsations de l'ordre de 10^3 à 10^4 au moins comme celles que nous envisagions ; il y faudrait des valeurs de m très élevées, incompatibles avec l'hypothèse des plaques minces. Nous pouvons donc conclure que la valeur de $\mathfrak{G}$ calculée dans VP n'est pas modifiée en deuxième approximation (définie comme ci-dessus).

3. Existence d'une contrainte latérale périodique. — Un cas de plaque vibrante particulièrement important pour les applications en aérodynamique est celui que présente une carlingue d'avion. On a alors affaire à des tôles minces fixées à un squelette constitué par des « lisses » ou « couples » ; et s'il est permis, en première approximation, d'une part, d'assimiler ces tôles galbées suivant un rayon de courbure assez grand à des plaques planes, et d'autre part, de considérer comme fixes les nervures du squelette dont nous venons de parler, il peut être intéressant de voir comment se pose le problème aux vibrations des tôles lorsqu'il est tenu compte des déformations de ces nervures. Notre connaissance de ces déformations est trop rudimentaire pour que nous puissions songer à mener une pareille étude jusqu'au bout ; nous croyons cependant utile d'envisager au moins un cas théorique simple pour nous orienter.

Le travail des couples raidisseurs en vol se traduit par des vibrations s'exerçant principalement ou en partie dans le plan de la coque, et possédant sinon la fréquence même des ondes sonores, du moins un spectre très analogue, puisque leur cause est la même que celle du bruit. Nous allons donc envisager le cas d'une plaque rectangulaire soumise à un champ sonore normal, et en plus à des forces parallèles à Ox, dues à de faibles vibrations des supports ; nous supposerons que les nœuds du réseau maillé restent fixes au cours de ces vibra-

tions, et que les forces latérales en question peuvent, par suite, s'écrire :

(16) $$P = \sum_k P_k \sin \frac{k\pi y}{b} \cos \omega t \,;$$

leur amplitude sera faible (sans que nous puissions la préciser).

Les énergies cinétique et potentielle de la plaque sont toujours :

$$T = \frac{mab}{4} \sum \dot{q}_{rs}^2 \,; \qquad V = \frac{mab}{4} \sum \omega_{rs}^2 q_{rs}^2 \,;$$

à la force généralisée de première approximation vient s'ajouter une force P_{rs}, qui est la dérivée par rapport à q_{rs} du travail des (16). Or nous connaissons l'expression de ce travail, à savoir [1] :

$$W = \frac{1}{2} \int\int P \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 dx dy \,;$$

d'où :

$$P_{rs} = \frac{\partial}{\partial q_{rs}} \cdot \frac{1}{2} \int\int \left(\sum P_k \sin \frac{k\pi y}{b} \cos \omega t \right) \left(\sum \frac{r^2\pi^2}{a^2} q_{rs} \sin \frac{r\pi x}{a} \sin \frac{s\pi y}{b} \right)^2 dx dy$$

$$= \sum_k \cos \omega t \,.\, \frac{\pi^4 r^4}{a^4} P_k q_{rs} \int\int \sin \frac{k\pi y}{b} \sin^2 \frac{r\pi x}{a} \sin^2 \frac{s\pi y}{b} \, dx dy$$

$$= \sum_k \frac{3abr^4}{2a^4} P_k q_{rs} \cos \omega t = \frac{mab}{4} \eta_{rs} \omega_{rs}^2 q_{rs} \cos \omega t,$$

avec η_{rs} très petit, puisque :

$$m\omega_{rs}^2 = D\pi^4 \left(\frac{r^2}{a^2} + \frac{s^2}{b^2} \right)^2 \gg \pi^4 \frac{r^4}{a^4} \,.$$

L'équation de Lagrange en q_{rs} est donc :

(17) $$\ddot{q}_{rs} + \frac{2\rho c}{m} \dot{q}_{rs} + \omega_{rs}^2 (1 - \eta_{rs} \cos \omega t) q_{rs} = \frac{32\rho c}{\pi^2 rsm} \cos \omega t.$$

Il serait aisé de ramener (17) à une équation de Mathieu classique ; mais nous n'y avons pas intérêt, attendu que nous cherchons seulement une deuxième approximation pour $\eta_{rs} \ll 1$, et qu'il est plus simple de l'obtenir directement. Nous remplacerons donc, comme au § 2, q_{rs} par sa première approximation dans le terme non linéaire affecté du coefficient η_{rs}, ce qui donne :

$$\ddot{q}_{rs}^{(2)} + \frac{2\rho c}{m} \dot{q}_{rs}^{(2)} + \omega_{rs}^2 q_{rs}^{(2)}$$
$$= \frac{32\rho c}{\pi^2 rsm} \left[\cos \omega t + \frac{\eta_{rs} \omega_{rs}^2 \cos \varphi}{2F(\omega_{rs}, \omega)} + \frac{\eta_{rs} \omega_{rs}^2}{2F(\omega_{rs}, \omega)} \cos (2\omega t - \varphi) \right]$$

où l'on a posé :

$$F^2 = (\omega_{rs}^2 - \omega^2)^2 + \frac{4\rho^2 c^2 \omega^2}{m^2} \,.$$

[1] TIMOSHENKO. *Théorie de la stabilité élastique* (trad. fr., Paris, 1943), équation (201).

Nous en tirons, comme au paragraphe précédent, en posant :

$$q^{(2)} = q^{(1)} + A + B\cos(2\omega t - \psi)$$

et en identifiant :

$$(18)\quad \left\{ \begin{array}{l} q^2_{rs} = q^{(1)}_{rs} + \dfrac{16\rho c}{\pi^2 rsm} \times \\ \left[\dfrac{\eta_{rs}\omega^2_{rs}(\omega^2_{rs} - \omega^2)}{(\omega^2_{rs} - \omega^2)^2 + \dfrac{4\rho^2c^2\omega^2}{m^2}} + \dfrac{\eta_{rs}\omega^2_{rs}{}^2 \cos(2\omega t - \psi)}{\sqrt{(\omega^2_{rs} - \omega^2)^2 + 4\rho^2c^2\omega^2/m^2}\sqrt{(\omega^2_{rs} - 4\omega^2)^2 + 16\rho^2c^2\omega^2/m^2}} \right]. \end{array} \right.$$

Cette expression appelle les mêmes commentaires qu'au § 2, relativement à la déformée moyenne et à la naissance de sons à l'octave supérieur. Quant à la transparence additionnelle, on aura de même :

$$\mathcal{E}^{(2)} = \sum \left(\frac{16\rho c}{\pi^2 rsm}\right)^2 \omega^2 . \frac{\eta^2_{rs}\omega^2_{rs}}{\left[(\omega^2_{rs} - \omega^2)^2 + \dfrac{4\rho^2c^2\omega^2}{m^2}\right]\left[(\omega^2_{rs} - 4\omega^2)^2 + \dfrac{16\rho^2c^2\omega^2}{m^2}\right]}$$

$$= \sum \frac{m^2}{4\rho^2c^2\pi^4} \cdot \frac{\eta^2_{rs}}{r^2s^2} \cdot \left[1 + \beta^2\left(\frac{1 - x^2}{x}\right)^2\right]^{-1}\left[1 + \beta^2\left(\frac{1 - 4x^2}{2x}\right)^2\right]^{-1} x^{-2}.$$

Suivant que $x \ll 1$, de l'ordre de 1 à 2, ou $\gg 2$, le dénominateur en x prend les formes :

$$\beta^2 . \frac{\beta^2}{4x^2}; \qquad 2\beta^2x^2; \qquad \beta^2x^4 . 4\beta^2x^4.$$

Nous écrirons donc, en désignant par H une borne supérieure commune aux η_{rs} :

$$\mathcal{E}^{(2)} < \frac{H^2}{\pi^4}\left[\sum_{<\omega/2} \frac{\rho^2c^2}{m^2} \cdot \frac{\omega^4_{rs}}{r^2s^2\omega^2} + \sum_{\frac{\omega}{2}, \omega} \frac{1}{2\omega^2r^2s^2} + \sum_{>\omega} \frac{16\rho^2c^2}{m^2} \cdot \frac{\omega^2}{r^2s^2\omega^2_{rs}}\right]$$

$$< \frac{H^2}{\pi^4}\left[\frac{\rho^2c^2}{m^2\omega^4}\sum_{<\omega/2} + \frac{1}{2\omega^2}\sum_{\frac{\omega}{2}, \omega} + \frac{16\rho^2c^2}{m^2}\sum_{>\omega}\right]\frac{1}{r^2s^2}.$$

La somme $\sum\limits_{\omega}(1/r^2s^2)$ a été calculée dans VP, et trouvée égale à $K/2ab\omega$; en appliquant à la même fonction $1/r^2s^2$ le procédé d'intégration approchée décrit dans notre note citée, on trouve de même :

$$\sum_{>\omega} \frac{1}{r^2s^2} = \frac{ab}{4}\int_R^\infty \frac{dR}{a^2b^2R^3}\int_{1/\sqrt{ab}R}^{\sqrt{ab}R} \frac{1 + t^2}{t^2}\,dt = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{K}{ab\omega}}$$

$$\sum_{<\frac{\omega}{2}} \frac{1}{r^2s^2} = \left(\sum_\infty - \sum_{>\frac{\omega}{2}}\right)\frac{1}{r^2s^2} = \frac{1}{0,61} - \frac{1}{4}\sqrt{\frac{2K}{ab\omega}}$$

d'où :

$$\sum_{\frac{\omega}{2},\,\omega} \frac{1}{r^2s^2} = \left(\sum_{\infty} - \sum_{<\frac{\omega}{2}} - \sum_{>\omega}\right) \frac{1}{r^2s^2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{K}{ab\omega}}\left(\sqrt{2}-1\right) ;$$

et par suite :

$$\mathfrak{T}^{(2)} < \frac{H^2}{\pi^4}\left[\frac{4\rho^2c^2}{m^2}\sqrt{\frac{K}{ab\omega}} + \frac{0{,}41}{8\omega^2}\sqrt{\frac{K}{ab\omega}} - \frac{\rho^2c^2}{4m^2\omega^4}\sqrt{\frac{K}{ab\omega}} + \frac{\rho^2c^4}{0{,}64m^2\omega^4}\right].$$

La partie principale de cette transparence additionnelle est :

$$\frac{4H^2\rho^2c^2}{m^2\pi^4}\sqrt{\frac{K}{ab\omega}}.$$

Nous ne pouvons en calculer la valeur numérique, n'ayant pas de données sur H ; mais on peut dire que si cette correction se trouve, dans certaines conditions, suffisamment importante pour être sensible en présence de $\mathfrak{T}^{(1)}$, alors son effet sera de ralentir la variation de $\mathfrak{T}$ avec la pulsation : elle apportera en effet un terme en $\omega^{-1/2}$, qui varie lentement en comparaison avec ceux en ω^{-1} et ω^{-2} de $\mathfrak{T}^{(1)}$.

Une autre remarque s'impose, à propos de l'intégration approchée de l'équation (17) : nous avons cherché pour q_{rs} une expression de période $2\pi/\omega$; or une telle périodicité n'est possible rigoureusement, comme nous l'apprend la théorie générale, que si $\eta_{rs}\omega_{rs}^2$ fait partie du spectre de l'équation de Mathieu. Le cas où un tel accord existerait d'avance entre la structure des raidisseurs et celle des plaques est exceptionnel, et nous pouvons l'écarter. Il pourra donc arriver, soit que l'énergie de vibration des plaques soit la plus forte, et synchronise le réseau des raidisseurs, ou bien au contraire que ce dernier possède l'énergie la plus importante, et alors la solution en q_{rs} n'étant plus périodique, il se produira un flambage des plaques. Nous nous contentons d'indiquer cette éventualité, dont la discussion plus poussée sortirait du cadre de ce travail.

ÉTUDE DE L'ONDE OBTENUE PAR RÉFLEXION VITREUSE TOTALE DANS LES MILIEUX A SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE NON NULLE

Par M. Henri ARZELIÈS

SOMMAIRE. — Le présent mémoire fait suite au mémoire sur la réflexion vitreuse [1], dont il développe certains résultats relatifs à l'onde obtenue par réflexion vitreuse totale.

Les formules classiques de Fresnel ne s'appliquent qu'aux milieux à susceptibilité magnétique nulle. L'examen du cas général permet de mettre en évidence des propriétés nouvelles conduisant à des applications pratiques. Les formules correspondantes sont symétriques pour les deux ondes principales, et par conséquent, malgré leur généralité, sont d'un maniement plus simple que les formules particulières de Fresnel. Cette symétrie suggère d'ailleurs un moyen de lever certaines indéterminations et certaines difficultés de signes de la théorie classique.

J'ai insisté tout particulièrement sur les conventions de signes et sur la détermination du sens de parcours des elliptiques. C'est, je erois, la seule difficulté du sujet.

Cette étude est destinée non seulement aux physiciens, mais aussi aux ingénieurs radioélectriciens qui tendent à utiliser de plus en plus des matériaux diélectriques où $\mu \neq 1$. S'ils ont à s'occuper de phénomènes de réflexion totale, ils peuvent être tentés d'utiliser les formules de Fresnel en remplaçant l'indice n par $\sqrt{K\mu}$; cela conduirait à des résultats incorrects.

Le présent mémoire fournit les formules nécessaires et suggère en outre certaines applications à la technique des ondes centimétriques et millimétriques.

[1] *Ann. de Phys.* (janv.-février 1946), 5 à 69 (abréviation R. V.).

A. — Étude des ondes principales

1° [§ 1]. **Rappel de résultats. Conventions.** — *a*) Les changements brusques de phase introduits par la réflexion totale sont :

pour l'onde principale 1 [1] :

$$(1)\quad \cos\delta_1 = \frac{\mu^2\cos^2 i - \sin^2 i + K\mu}{\mu^2\cos^2 i + \sin^2 i - K\mu} \qquad \sin\delta_1 = \frac{-2\mu\cos i\sqrt{\sin^2 i - K\mu}}{\mu^2\cos^2 i + \sin^2 i - K\mu}$$

pour l'onde principale 2 [2] :

$$(2)\quad \cos\delta_2 = \frac{K^2\cos^2 i - \sin^2 i + K\mu}{K^2\cos^2 i + \sin^2 i - K\mu} \qquad \sin\delta_2 = \frac{-2K\cos i\sqrt{\sin^2 i - K\mu}}{K^2\cos^2 i + \sin^2 i - K\mu}$$

Les vecteurs seront déterminés par leurs projections sur les axes OX, OY et OZ définis comme suit, pour l'onde incidente. L'axe OY est normal au plan d'incidence ; arbitrairement nous prenons un sens positif sur OY ; l'axe OZ est dirigé suivant le rayon incident dans le sens de propagation ; la position de OX se déduit de la règle du tire-bouchon. Nous déterminerons de même les vecteurs

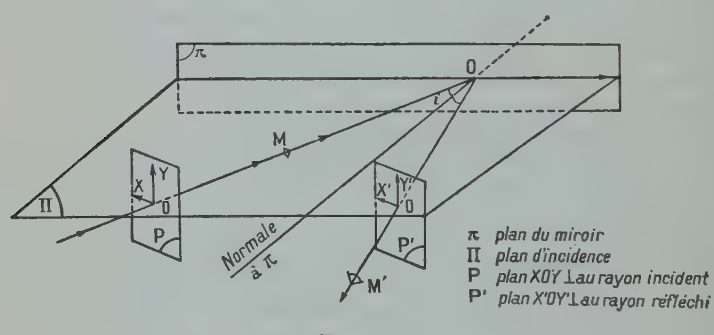


Fig. 1.

réfléchis par leurs projections sur le trièdre OX'Y'Z' défini de façon analogue. Nous choisirons le même sens positif sur OY et OY' (directions parallèles). Le problème de la réflexion se pose alors de la façon précise suivante : nous considérons un vecteur incident en o à un instant donné (par exemple nous prenons cos ωt pour $t = 0$) et déterminons les vecteurs réfléchis correspondants, *au même instant*,

[1] R. V., § 15, p. 26.
[2] R. V., § 16, p. 29.

et au même point O, par leurs projections sur le trièdre ci-dessus défini. Pour la clarté, figure 1, nous avons représenté les trièdres éloignés de O ; en réalité ils sont tous les deux en O. Des conventions faites résulte que si nous faisons tourner le rayon incident dans le plan d'incidence de manière à l'amener à coïncider (direction et sens) avec le rayon réfléchi, nous obtenons, à partir de OXYZ, le trièdre OX'Y'Z' (direction et sens). C'est avec ces conventions qu'ont été obtenues les formules (1) et (2).

b) *Représentation plane.* — Les ondes étant du type ordinaire, les vecteurs sont contenus dans le plan d'onde et il est commode de les représenter dans ce plan. Nous avons alors la figure 2 ; les axes OZ

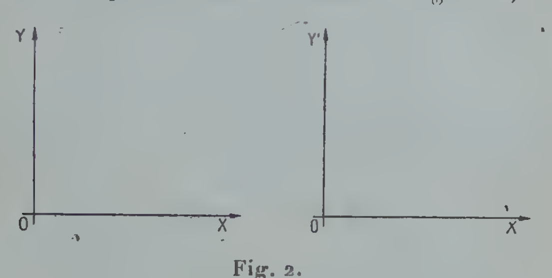


Fig. 2.

et OZ' sont normaux au plan de la figure, et dirigés d'arrière en avant. Autrement dit, le lecteur qui regarde la figure 2 est censé recevoir la lumière ; sur la figure 1, il placerait son œil aux positions indiquées en M ou M'.

2° [§ 2]. Etude du retard pour l'onde principale 1. — a) *Formules pour les trois cas particuliers fondamentaux.*

Pour $\mu = 1$ (cas classique), $\quad K\mu = K = n^2$:

$$\cos \delta_1 = \frac{\cos^2 i - \sin^2 i + n^2}{\cos^2 i + \sin^2 i - n^2} = \frac{\cos 2i + n^2}{1 - n^2}$$

$$\sin \delta_1 = \frac{-2 \cos i\sqrt{\sin^2 i - n^2}}{1 - n^2}$$

formules obtenues par Fresnel.

Pour $K = 1$ $\quad K\mu = \mu = n^2$:

$$\cos \delta_1 = \frac{n^4 \cos^2 i - \sin^2 i + n^2}{n^4 \cos^2 i + \sin^2 i - n^2} \qquad \sin \delta_1 = \frac{-2n^2 \cos i\sqrt{\sin^2 i - n^2}}{n^4 \cos^2 i + \sin^2 i - n^2}.$$

Pour $K = \mu$ $\quad K\mu = K^2 = \mu^2 = n^2$:

$$\cos \delta_1 = \frac{n^2 \cos^2 i - \sin^2 i + n^2}{n^2 \cos^2 i + \sin^2 i - n^2} = \frac{2n^2 - (1 + n^2) \sin^2 i}{(1 - n^2) \sin^2 i}$$

$$\sin \delta_1 = \frac{-2n \cos i\sqrt{\sin^2 i - n^2}}{(1 - n^2) \sin^2 i}.$$

b) *Variation de la phase avec l'incidence* i *dans le cas général.* — Posons pour simplifier l'écriture :

$$\cos \delta_1 = y \qquad \delta_1 = \text{Arc} \cos y.$$

D'où pour la dérivée :

$$\frac{d\delta_1}{di} = \frac{d\delta_1}{dy} \frac{dy}{di}.$$

Nous avons successivement :

$$\frac{dy}{di} = \frac{-2 \sin 2i}{\mu^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu} \qquad \frac{dy}{d\delta_1} = -\sin \delta_1.$$

La dérivée complète s'écrit en définitive :

$$\frac{d\delta_1}{di} = \frac{-2 \sin i}{\mu\sqrt{\sin^2 i - K\mu}}.$$

Elle est toujours négative. L'angle δ_1 diminue donc constamment lorsque i varie de L à 90°. Pour $i = \text{L}$:

$$\cos \delta_1 = +1 \qquad \sin \delta_1 = 0 \qquad \delta_1 = 0 \qquad \left(\frac{d\delta_1}{di}\right)_{\text{L}} = -\infty.$$

Pour $i = 90^\circ$:

$$\cos \delta_1 = -1 \qquad \sin \delta_1 = 0 \qquad \delta_1 = -\pi \qquad \left(\frac{d\delta_1}{di}\right)_{90^\circ} = \frac{-2}{\mu\sqrt{1 - K\mu}}.$$

Nous avons choisi $\delta_1 = -\pi$ puisque δ_1 diminue quand i augmente. En définitive, lorsque i varie de L à 90°, δ_1 varie de 0 à $-\pi$. La tangente de départ est verticale vers le bas ; la tangente d'arrivée est oblique vers le bas.

3° [§ 3]. **Etude du retard pour l'onde principale 2.** — a) *Formules pour les trois cas particuliers fondamentaux.*

Pour $\mu = 1$ $\qquad$ $K = n^2$:

$$\cos \delta_2 = \frac{n^4 \cos^2 i - \sin^2 i + n^2}{n^4 \cos^2 i + \sin^2 i - n^2} \qquad \sin \delta_2 = \frac{-2n^2 \cos i \sqrt{\sin^2 i - n^2}}{n^4 \cos^2 i + \sin^2 i - n^2}$$

formules données par Fresnel.

Pour $K = 1$:

$$\cos \delta_2 = \frac{\cos 2i + n^2}{1 - n^2} \qquad \sin \delta_2 = \frac{-2 \cos i \sqrt{\sin^2 i - n^2}}{1 - n^2}.$$

Pour $K = \mu$ nous retrouvons les formules données au paragraphe précédent.

b) *Variation de la phase* δ_2 *avec l'incidence* i *dans le cas général.* — Nous avons ici :

$$\frac{d\delta_2}{di} = \frac{-2 \sin i}{K\sqrt{\sin^2 i - K\mu}} \qquad \left(\frac{d\delta_2}{di}\right)_{\text{L}} = -\infty \qquad \left(\frac{d\delta_2}{di}\right)_{90^\circ} = \frac{-2}{K\sqrt{1 - K\mu}}.$$

Pour $i = L$:

$$\cos \delta_2 = +1 \qquad \sin \delta_2 = 0 \qquad \delta_2 = 0.$$

Pour $i = 90°$:

$$\cos \delta_2 = -1 \qquad \sin \delta_2 = 0 \qquad \delta_2 = -\pi.$$

La position relative des courbes dépend des valeurs de K et μ. Pour $K > \mu$, la courbe 2 est au-dessus de la courbe 1 ; c'est l'inverse pour $K < \mu$ (fig. 3).

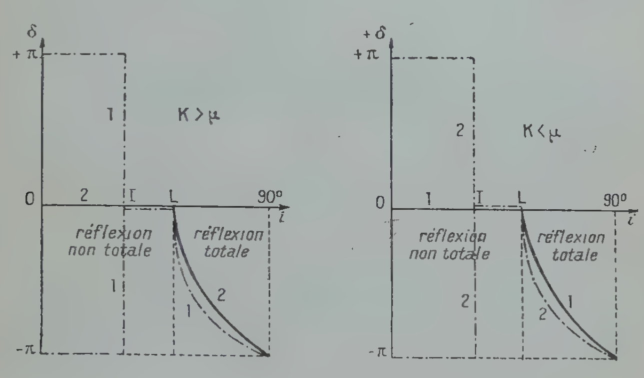


Fig. 3.

Remarque. — Il est naturellement aussi possible de prendre, pour les deux ondes :

$$i = L \qquad \delta = 2\pi$$
$$i = 90° \qquad \delta = +\pi.$$

Alors δ varie de 2π à π. La symétrie nous conduit à prendre les mêmes valeurs-limites pour les deux ondes principales ; en effet, les deux courbes doivent se confondre pour $K = \mu$.

Dans ces conditions la présente solution conduit aux mêmes résultats ; c'est évident pour une onde, puisque tout se reproduit avec la période 2π ; pour le calcul de Δ (voir plus bas), cela résulte de la symétrie signalée.

Si nous choisissons, comme c'est naturel, la *solution :*

$$\delta_L = 0 \qquad \delta_{90} = -\pi$$

c'est-à-dire celle *qui donne aux* δ *la plus petite valeur absolue* nous voyons que *la réflexion totale avance les deux vibrations principales.*

4° [§ 4]. **Retards pour tout le champ d'incidence.** — Il est intéressant de tracer l'ensemble de la courbe des retards pour tout le champ d'incidence.

Raisonnons sur l'onde 1, en utilisant l'expression [1] :

$$a = \frac{\mu \cos i - \sqrt{K\mu - \sin^2 i}}{\mu \cos i + \sqrt{K\mu - \sin^2 i}}.$$

Ce paramètre peut s'annuler (phénomène d'extinction) dans l'un des deux cas suivants [2] :

$$K\mu > 1 \qquad K < \mu$$
$$K\mu < 1 \qquad K > \mu.$$

Nous ne nous intéressons ici qu'aux intersurfaces $K\mu < 1$ (susceptibles de fournir des phénomènes de réflexion totale).

Par ailleurs nous avons :

$$\frac{da}{di} = \frac{2\mu(1 - K\mu)\sin i}{(\mu \cos i + \sqrt{K\mu - \sin^2 i})^2 \sqrt{K\mu - \sin^2 i}}.$$

Cette dérivée est positive pour $K\mu < 1$.

Lorsque les deux conditions $K\mu < 1$, $K > \mu$ sont réalisées, nous avons pour $a = f(i)$ une courbe qui coupe l'axe Oi en un point I. Lorsque $K < \mu$, la courbe est tout entière du côté des a positifs.

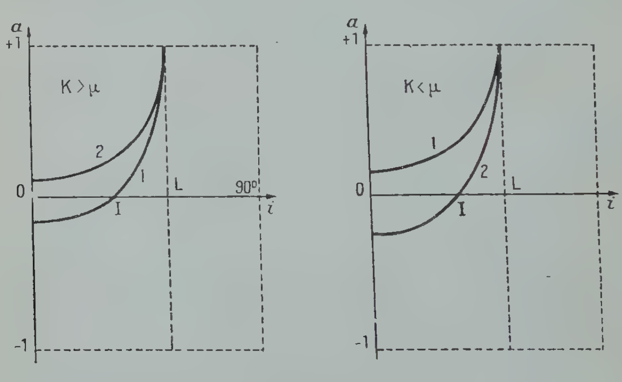


Fig. 4.

Le changement brusque de phase entre 0° et I est $\pm\pi$ sans qu'il soit possible de préciser.

(1) R. V., § 10, p. 18.

(2) J'ai étudié en détail les phénomènes d'extinction en réflexion vitreuse dans un mémoire qui va paraître à la *Revue d'Optique*.

Raisonnements et résultats analogues pour l'onde 2 (intervertir K et μ). L'allure des courbes est représentée figure 4.

Il n'est donc pas possible de choisir entre $+\pi$ et $-\pi$, si l'on s'en tient rigoureusement aux formules de la réflexion non totale. Les deux cas possibles sont représentés dans la figure 3. Passons à la

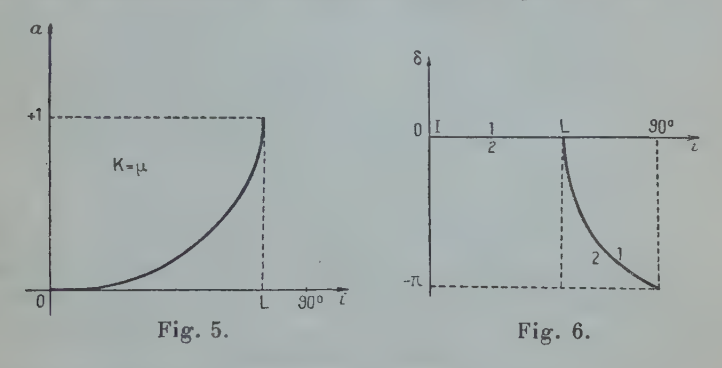


Fig. 5. Fig. 6.

limite $K = \mu$; l'angle de Brewster s'annule, ce qui supprime les parties antérieures à I (ou, si l'on veut, réduit l'indétermination à la seule incidence normale).

Il reste une courbe unique pour les deux ondes, qui se comportent de façon identique (fig. 5 et 6).

B. — Onde incidente polarisée rectilignement suivant un azimut quelconque

1° [§ 5]. **Généralités.** — Je crois utile de rappeler brièvement, en les précisant pour le cas actuel, certaines conventions classiques.

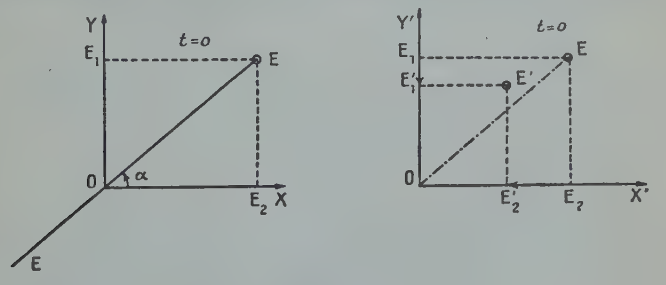


Fig. 7.

La position des axes liés aux rayons incident et réfléchi ainsi que la représentation des vibrations dans le plan ont été définies au paragraphe 1er.

Nous supposons l'onde incidente polarisée rectilignement, mais d'azimut quelconque. Raisonnons par exemple sur la vibration électrique. Nous avons (fig. 7) la droite de vibration EE, la vibration étant de la forme : $\vec{e} = E \cos \omega t$.

Elle fait avec OX un angle α compté positivement dans le sens indiqué.

Dans les raisonnements qui suivent nous porterons souvent notre attention sur la position pour $t = 0$, soit OE.

Décomposons OE en deux composantes dirigées suivant OX et OY soit OE_2 et OE_1 ; OE_1 est la composante principale 1, OE_2 la composante 2. Ces composantes ont pour expression :

$$OE_1 = E \cos \omega t \sin \alpha \qquad OE_2 = E \cos \omega t \cos \alpha.$$

Nous avons vu au paragraphe précédent que chaque vibration principale subissait, du fait de la réflexion totale, un changement brusque de phase δ_1 ou δ_2. Généralement δ_1 et δ_2 sont différents ; la vibration réfléchie correspondante est elliptique.

2° [§ 6]. **Equation de la vibration réfléchie ; définitions.** — Nous devons composer :

$$e_1 = E \sin \alpha \cos (\omega t - \delta_1) \qquad e_2 = E \cos \alpha \cos (\omega t - \delta_2).$$

Par exemple, pour $t = 0$, et toujours sur la figure 7, les extrémités des composantes réfléchies sont venues en E'_1 et E'_2, et l'extrémité de la résultante en E'. Comme la réflexion totale avance les deux composantes, les mobiles fictifs E'_1 et E'_2 se déplacent dans le sens des flèches, vers o.

Pour obtenir l'équation de la courbe, il faut éliminer t entre e_1 et e_2.

Nous simplifierons l'écriture en posant :

$$E \cos \alpha = E_2 \qquad E \sin \alpha = E_1 \qquad \delta_1 - \delta_2 = \Delta.$$

Nous avons alors :

$$X = e_2 = E_2 \cos \omega t \qquad Y = e_1 = E_1 \cos (\omega t - \Delta)$$

$\Delta = \delta_1 - \delta_2$ *est donc, par définition, l'avance de la composante principale 2 sur la composante 1* (ou le retard de 1 sur 2) ; les termes d'avance ou de retard sont pris au sens algébrique. Naturellement Δ n'est défini qu'à 2π près ; nous conviendrons de prendre toujours la détermination pour laquelle la valeur absolue de Δ est comprise entre o et π.

Par définition la réflexion sera dite :

positive	si	$\Delta > 0$
négative	si	$\Delta < 0$
neutre	si	$\Delta = 0$

Nous introduisons le terme réflexion neutre pour plus de généralité.

L'élimination de t donne :

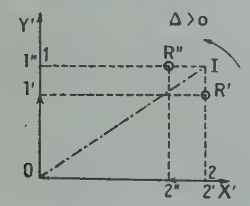
$$\frac{X^2}{E_2^2} - \frac{2\cos\Delta}{E_1E_2}XY + \frac{Y^2}{E_1^2} = \sin^2\Delta$$

qui est l'équation d'une ellipse.

Ces définitions et ces notions sont classiques dans l'étude de la polarisation elliptique par les milieux transparents et dans l'étude de la réflexion métallique. Jusqu'à présent, il n'avait pas paru nécessaire de les utiliser en réflexion totale ; la raison de leur introduction apparaîtra au § 8.

3° [§ 7]. **Sens de l'elliptique réfléchi.** — Supposons d'abord $\Delta > 0$ et raisonnons sur la figure 8. Pour $t = 0$, et par rapport au trièdre OXYZ, le point représentatif est en I à l'extrémité du vecteur amplitude, et les projections sont 1, 2 ; comme nous sommes en réflexion totale, si la réflexion n'introduisait pas de retards relatifs, nous aurions la vibration réfléchie OI, par rapport au trièdre OX'Y'Z'.

Puisque $\Delta > 0$, la vibration 2 est en avance sur la vibration 1. Cela revient à dire que, pour la vibration réfléchie à un certain instant



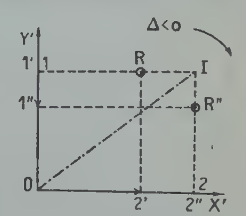


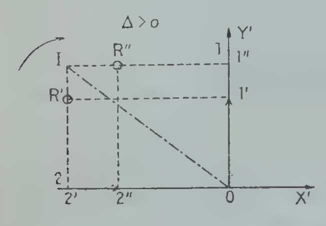
Fig. 8.

ultérieur, les projections sont 2' et 1' ; 2' confondu avec 2, 1' se dirigeant vers 1. D'où le point représentatif R'. Considérons maintenant l'instant ultérieur où 1' est arrivé en 1" confondu avec 1 ; la projection pour la vibration 2 sera venue en 2", se dirigeant vers o, d'où le point représentatif R". Le sens de l'elliptique est donc celui de la flèche, soit *sinistrorsum* (ou lévogyre).

Le même raisonnement répété pour $\Delta < 0$ donne un elliptique *dextrorsum* (ou dextrogyre). Ces résultats sont valables lorsque la

vibration incidente se trouve dans le quadrant XOY, ou bien dans le quadrant opposé (ces deux cas sont évidemment les mêmes à des instants différents d'une demi-période).

Examinons maintenant le cas où la vibration incidente est située dans les deuxième et quatrième quadrants (fig. 9). Plaçons-nous par exemple dans l'hypothèse $\Delta > 0$.



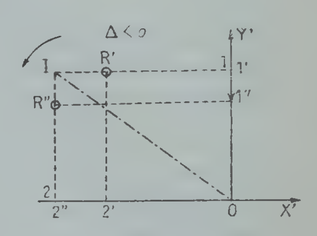


Fig. 9.

Le sens de l'elliptique est maintenant *dextrorsum*.

Le lecteur doit donc se rappeler que *seules les expressions réflexion positive, réflexion négative caractérisent l'intersurface, pour une incidence donnée. Le sens de l'elliptique dépend de l'azimut de la vibration incidente.*

Il est d'ailleurs possible de donner une convention géométrique reliant la position de la vibration incidente (rectiligne) au sens de l'elliptique (1). Le lecteur vérifiera dans les divers cas de figure que, *pour une réflexion positive, le sens de l'elliptique réfléchi est celui qui amène la vibration incidente* (*donc* OI) *sur la composante* 1 *(normale au plan d'incidence), par une rotation inférieure à 90°.*

4° [§ 8]. Calcul direct du retard entre les deux vibrations principales (retard absolu). — La courbe $\Delta = f(i)$ se trace aisément à partir des courbes $\delta_1(i)$ et $\delta_2(i)$. Lorsque la connaissance séparée des phases δ_1 et δ_2 n'est pas nécessaire, il est plus rapide de calculer directement Δ sans passer par l'intermédiaire de δ_1 et δ_2. C'est dans ce but que nous établissons les formules suivantes.

De la relation de définition, nous tirons :

$$\sin \Delta = \sin(\delta_1 - \delta_2) = \sin\delta_1 \cos\delta_2 - \sin\delta_2 \cos\delta_1$$

$$= \frac{-2\mu \cos i \sqrt{\sin^2 i - K\mu}}{\mu^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu} \, \frac{K^2 \cos^2 i - \sin^2 i + K\mu}{K^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu}$$

$$+ \frac{2K \cos i \sqrt{\sin^2 i - K\mu}}{K^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu} \, \frac{\mu^2 \cos^2 i - \sin^2 i + K\mu}{\mu^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu}.$$

(1) Règle énoncée par A. Cotton. *Recueil de constantes* publié par la Société française de Physique, p. 540. Gauthier-Villars, Paris.

Tous calculs faits, nous obtenons :

$$\sin \Delta = \frac{2 \cos i \sin^2 i \sqrt{\sin^2 i - K\mu}(K-\mu)(K\mu - 1)}{(K^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu)(\mu^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu)}.$$

Cette expression s'annule aux deux extrémités du champ ($i = L$; $i = 90^0$) conformément à la figure 3. Elle s'annule aussi pour $K = \mu$ quelle que soit l'incidence (les deux vibrations principales sont identiques) et pour $K\mu = 1$ (milieux identiques). Enfin, si nous intervertissons K et μ, ce qui revient à intervertir les deux ondes principales, nous vérifions bien que Δ prend la même valeur absolue et le signe contraire. Nous obtenons de même :

$$\cos \Delta = \frac{(K^2 \cos^2 i - \sin^2 i + K\mu)(\mu^2 \cos^2 i - \sin^2 i + K\mu) + 4K\mu \cos^2 i (\sin^2 i - K\mu)}{(K^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu)(\mu^2 \cos^2 i + \sin^2 i - K\mu)}$$

et par suite :

$$\boxed{\operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} = \frac{1 - \cos \Delta}{\sin \Delta} = \frac{\mu - K}{1 - K\mu} \frac{\cos i \sqrt{\sin^2 i - K\mu}}{\sin^2 i}}$$

Cette dernière formule étant la plus simple c'est elle que nous utiliserons dans les calculs. Comme le dénominateur de $\sin \Delta$ est positif et $K\mu - 1$ négatif, nous avons :

$$\text{pour } K < \mu \quad \sin \Delta > 0, \qquad \text{pour } K > \mu \quad \sin \Delta < 0$$

ce qui est conforme à la figure 3. Mêmes constatations avec $\operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}$. Avec les conventions faites, nous énoncerons :

$K < \mu$	$\Delta > 0$	réflexion positive
$K > \mu$	$\Delta < 0$	réflexion négative
$K = \mu$	$\Delta = 0$	réflexion neutre

Nous déduisons de là les résultats relatifs aux cas particuliers fondamentaux :

$K = 1$	donc	$\mu < K$	réflexion négative
$\mu = 1$	donc	$K < \mu$	réflexion positive.

Le cas ordinairement envisagé en optique visible correspond donc à une réflexion positive.

5° [§ 9]. **Tracé théorique de la courbe $\Delta = f(i)$.** — Posons :

$$\operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} = y \qquad \Delta = 2 \operatorname{Arc} \operatorname{tg} y.$$

Par suite :

$$\frac{d\Delta}{di} = \frac{d\Delta}{dy} \cdot \frac{dy}{di} = \frac{2}{1+y^2} \cdot \frac{dy}{di}$$

soit, tous calculs effectués :

$$\frac{d\Delta}{di} = \frac{2}{1+\operatorname{tg}^2\frac{\Delta}{2}} \cdot \frac{\mu - K}{1 - K\mu} \; \frac{2K\mu - \sin^2 i(1+K\mu)}{\sin^3 i\sqrt{\sin^2 i - K\mu}} .$$

Cette dérivée s'annule pour l'incidence i_m telle que :

$$\sin^2 i_m = \frac{2K\mu}{1+K\mu} \qquad \cos^2 i_m = \frac{1-K\mu}{1+K\mu}$$

Cette incidence existe toujours.

Pour $i = i_m$, nous avons :

$$\left(\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}\right)_m = \frac{K-\mu}{2\sqrt{K\mu}}$$

Lorsque $K > \mu$, la dérivée est négative pour $i_L < i < i_m$, positive pour $i_m < i < 90°$. C'est l'inverse pour $K < \mu$. D'où les figures 10 et 11.

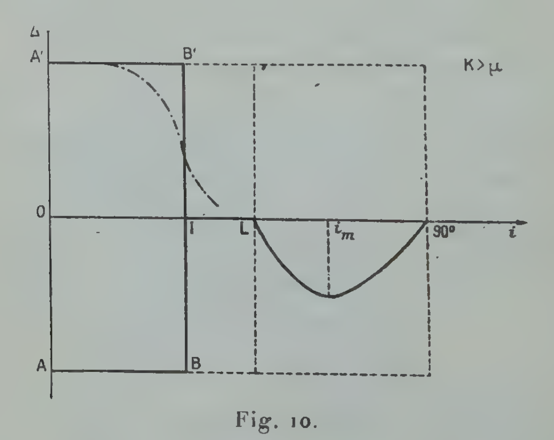


Fig. 10.

Il est facile de montrer que l'incidence i_m est toujours plus rapprochée de L que de 90°.

Les deux cas particuliers $K = 1$, $\mu = 1$ sont intéressants car nous n'avons plus que le paramètre n. Il est alors possible d'étudier com-

ment se déplace la courbe lorsque n varie. Examinons par exemple le cas classique $\mu = 1$ (fig. 12).

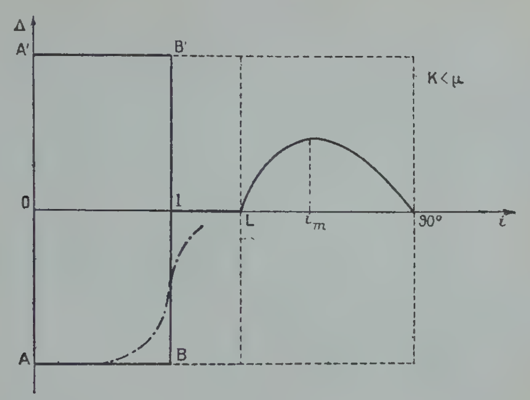


Fig. 11.

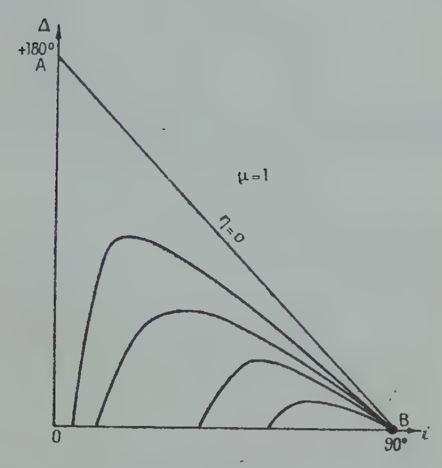


Fig. 12.

Pour $n = 0$, $L = 0$; la courbe existe pour tout le champ d'incidence. Nous avons alors :

$$\operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} = \frac{1}{\operatorname{tg} i} \qquad \frac{d\Delta}{di} = -2.$$

La courbe correspondante est constituée par les deux segments OA et AB :

$$\text{pour } i = 0° \qquad \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2} = +\infty \qquad \Delta = +180°.$$

Nous vérifions bien que :

$$\sin i_0 = 0 \qquad \cos i_0 = 1 \qquad i_0 = 0 \qquad \Delta_0 = +180°.$$

Pour $n = 1$, $L = 90°$; la courbe se réduit au point B.

Les courbes intermédiaires se placent comme indiqué sur la figure. Il est facile de montrer, en calculant $\frac{d\Delta}{dn}$, que pour une incidence donnée Δ décroît quand n augmente. De là résulte que les diverses courbes s'enveloppent sans se couper (sauf à l'extrémité commune $i = 90°$).

6° [§ 10]. **Obtention d'une onde circulaire à partir d'une onde incidente rectiligne (telle que $\alpha = 45°$).** — Plaçons-nous dans le cas le plus favorable $i = i_m$ (retard relatif maximum).

Pour avoir un retard Δ de 90°, il faut :

$$\frac{K - \mu}{2\sqrt{K\mu}} = \pm 1 \qquad \text{soit} \qquad \mu = K\left[3 \pm \sqrt{8}\right].$$

Nous avons donc *a priori* deux racines :

$$\mu = 5{,}828\ K \qquad \mu = 0{,}172\ K$$

qui doivent être combinées avec la relation de réflexion totale $K\mu < 1$. En définitive, nous avons les deux solutions théoriquement possibles :

$$\mu = 5{,}828\ K \qquad \frac{1}{K} > 2{,}41$$

$$\mu = 0{,}172\ K \qquad \frac{1}{K} > 0{,}415.$$

Si nous utilisons la réflexion dans un milieu de constante K_0 sur l'air, K_0 satisfait à la deuxième inégalité $\left(\frac{1}{K} = K_0\right)$.

Pour que la première solution soit elle aussi réalisable, il faut obtenir une matière telle que $K_0 > 2{,}41$.

C. — Applications a la technique des ondes centimétriques et millimétriques

1° [§ 11]. **Polariseurs circulaires.** — *a*) On sait que, dans la technique ordinaire de la lumière visible (milieux $\mu = 1$), les conditions précédentes ne sont pas réalisables ; aucun des corps transparents qui suivent la théorie de Fresnel n'a un indice suffisamment élevé. Une réflexion ne suffisant pas, Fresnel a tourné la difficulté en utilisant deux réflexions (parallélipipède).

b) L'utilisation de milieux à perméabilité μ différente de 1 doit

permettre, d'après le paragraphe précédent, la construction de polariseurs circulaires utilisant une seule réflexion totale. Pour cela on taillera, dans la matière choisie, un prisme isocèle ABC dont les deux angles égaux $\widehat{BAC}$ et $\widehat{ACB}$ auront pour valeur i_m (voir § 9).

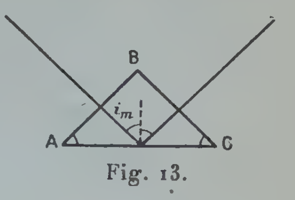


Fig. 13.

Le faisceau incident, polarisé rectilignement à 45° du plan d'incidence, tombe normalement sur la face AB, se réfléchit totalement sur AC et sort polarisé circulairement, normalement à BC (fig. 13). Le circulaire est droit ou gauche, suivant la position du rectiligne incident (voir § 7).

2° [§ 12]. **Utilisation d'un prisme à réversion.** — Le polariseur qui vient d'être décrit a l'inconvénient de dévier le faisceau, ce qui peut être très gênant dans les montages. Pour remédier à ce défaut, on peut adapter aux ondes centimétriques le dispositif bien connu imaginé par Dove [1]. Il suffit de calculer l'angle du prisme ABC isocèle de manière que l'on ait $i = i_m$. Un seul prisme est nécessaire, alors qu'en optique visible il en faut deux.

3° [§ 13]. **Analyseurs circulaires.** — Les mêmes dispositifs peuvent naturellement servir d'analyseurs.

D. — Remarques sur la théorie classique ($\mu = 1$).

1° [§ 14]. **Sur l'introduction d'une nouvelle convention de signes.** — La théorie classique part des formules de Fresnel pour la réflexion vitreuse non totale, soit, avec les conventions faites au paragraphe 1, de :

$$a = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \qquad a' = \frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)}$$

et les interprète pour r, imaginaire. Les formules obtenues sont identiques à celles données dans le paragraphe 1, et pour $\mu = 1$.

Certains auteurs [2] partent de la formule de a' avec le signe —, ce qui revient à changer les conventions pour l'onde principale 2. Le motif allégué pour cette introduction d'une convention nouvelle est

[1] Voir, par exemple, Bouasse. *Propagation de la lumière*. Delagrave (1925), 301.

[2] Le lecteur qui désire effectuer des comparaisons prendra garde que les exposés désignent par Δ tantôt $\delta_1 - \delta_2$, tantôt $\delta_2 - \delta_1$.

que les deux ondes principales sont ainsi traitées de même à l'incidence normale (où elles sont physiquement indiscernables) ; nous reviendrons là-dessus.

Désignons par Ou (fig. 14) la droite à partir de laquelle sont comptés les angles δ, avec le sens positif marqué. La nouvelle convention revient à dire que, pour l'onde 2, nous comptons les retards à partir de Ou'.

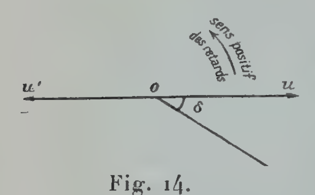


Fig. 14.

Dans ces conditions δ_2 varie de $-\pi$ à -2π ou de $+\pi$ à o.

De même qu'au paragraphe 3*b*, il est naturel de choisir la solution qui donne à δ la plus petite valeur absolue ; nous avons alors, avec les nouvelles conventions, la figure 15, courbes 1 et 2.

La plupart des auteurs donnent, pour l'onde 1, seulement la solution o, $-\pi$ (et ne signalent même pas la solution 2π, π), et par contre

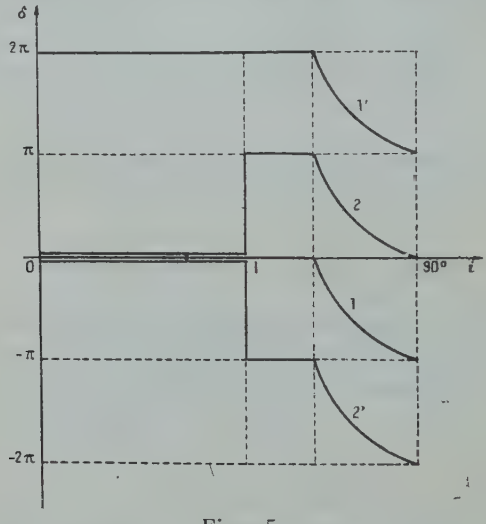


Fig. 15.

conservent, pour l'onde 2, l'indétermination des deux solutions. Dans la figure 15, cela donne les courbes 1, 2 et 2'.

Il est clair que cette façon de procéder est arbitraire ; si l'on conserve les deux solutions pour l'onde 2, il faut aussi les conserver pour l'onde 1, d'où les courbes 1, 1', 2 et 2'.

Pour calculer la différence des retards, nous devons grouper ces courbes deux à deux ; en toute logique, nous pouvons le faire à notre volonté.

Quel que soit le choix, nous obtenons la figure 16 (en nous limitant naturellement aux Δ inférieurs à 2π en valeur absolue).

Une fois obtenus ces résultats, pour les retards dits « absolus », avec une indétermination de $\pm\pi$, les exposés de la théorie classique remarquent que le $\pm\pi$ n'intervient pas dans les expériences de réflexion totale ; ils donnent alors des formules, dites pratiques, où le $\pm\pi$ est éliminé, et reviennent à la figure 11.

Cette nouvelle convention de signe est donc inutile, puisqu'elle se

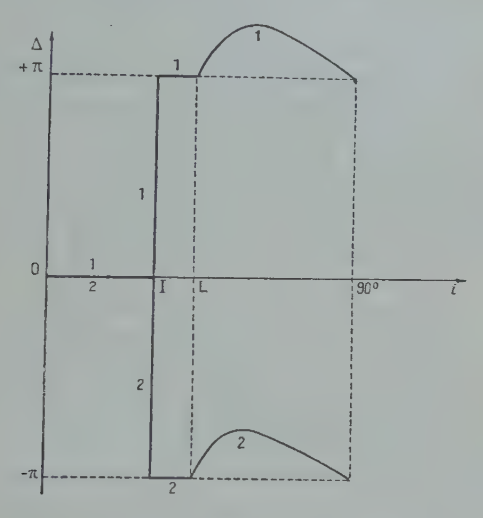


Fig. 16.

borne, au fond, à introduire une indétermination de $\pm\pi$ pour la supprimer lorsqu'il s'agit d'obtenir des formules pratiques.

Par ailleurs le motif invoqué ne repose pas sur une base solide ; traiter de même les vibrations principales à l'incidence normale ne signifie rien en réflexion totale, où cette incidence n'intervient pas (cette idée a évidemment été suggérée par la méthode qui consiste à tirer les équations de la réflexion totale de celles de la réflexion non totale).

L'exposé de la théorie de la réflexion peut et, à mon sens, doit se faire en utilisant uniquement les conventions du paragraphe 1er, et cela dans tous les cas : réflexion vitreuse totale et non totale, réflexion elliptique par les corps transparents, réflexion sur les corps absorbants.

2° [§ 15]. **Sur une expérience de Babinet.** — Bouasse discute une expérience de Babinet [1], d'après laquelle ce physicien concluait que la réflexion totale avance les deux vibrations principales. Raisonnant sur les résultats schématisés par les figures 15 et 16 Δ étant pour lui $\delta_2 - \delta_1$, Bouasse conteste cette conclusion. Elle me paraît au contraire exacte ; le lecteur se reportera aux figures 3 et 11, et au paragraphe 3*b*. Certes nous avons le droit de choisir la solution 2π, π (à condition de la choisir pour les deux ondes) et de dire que nous avons une avance ; mais c'est une autre manière d'énoncer le résultat de Babinet à un décalage 2π près.

3° [§ 16]. **Sur l'indétermination $\pm\pi$ de la théorie de la réflexion non totale.** — *a*) L'indétermination qui existe entre 0 et 1 est inhérente à la théorie de Fresnel ; elle peut être levée par la théorie de deuxième approximation relative au phénomène de polarisation elliptique pour les milieux transparents (couches de passages).

Cette théorie permet de choisir entre les courbes OA′B′I et OABI (fig. 10 et 11) qu'elle remplace d'ailleurs par des courbes sans cassures.

La théorie simplifiée qui suppose la couche de passage homogène et d'indice n_2 compris entre les indices extrêmes n_1 et n_3 conduit dans le cas actuel ($\mu = 1$, $K < 1$) à une réflexion négative. D'où la courbe marquée en traits interrompus. Les phénomènes au passage du régime de réflexion non totale au régime de réflexion totale sont très complexes. Lorsque l'incidence augmente, nous rencontrons deux angles de réflexion totale, avec ondes évanescentes dans le troisième milieu seulement, puis dans les deuxième et troisième milieux [2]. Jusqu'à ces derniers temps, à part une tentative insuffisante de Drude, on avait étudié les couches de passage seulement en réflexion non totale ; et l'on raccordait ensuite avec la théorie de Fresnel pour la réflexion totale. Cette conception conduit en particulier à un retard Δ nul (avec les conventions générales du paragraphe 1, l'autre convention conduisant évidemment à π) pour la limite de réflexion totale. Cette conclusion, qui avait jusqu'à présent été généralement admise, a été contestée récemment par R. de Mallemann [3]. Cet auteur a montré expérimentalement que l'ellipticité conserve une valeur finie au passage par i_L. Il faut pourtant bien admettre, si la réflexion est positive en réflexion totale, négative en réflexion non totale, que l'ellipticité s'annule quelque part. S'il n'y a annulation

(1) Bouasse, *op. cit.*, 302.
(2) R. V., § 32, p. 52.
(3) Réflexion totale sur les couches minces. *C. R. Acad. Sc*, **217**, n° 22 (29 nov. 1943), 533-534.

nulle part, c'est que la réflexion conserve le même signe pour tous les régimes ; il faudrait alors admettre que la couche de passage modifie complètement le régime de réflexion totale. La théorie des couches de passage en ondes évanescentes doit, à mon sens, fournir une interprétation du phénomène. Quoi qu'il en soit, l'expérience suffit pour déterminer si, dans les deux régimes extrêmes, il y a ou non réflexion du même signe, et par suite s'il existe ou non une incidence d'ellipticité nulle [1].

b) Les figures 10 et 11 suggèrent de choisir, lorsque la couche de passage a un effet négligeable, les segments OABI, ce qui supprimerait l'indétermination $\pm\pi$. Par $\mu = 1$, cette induction conduit, pour $i = 0$, à :

$$\delta_1 = 0 \qquad \delta_2 = +\pi \qquad \Delta = \delta_1 - \delta_2 = -\pi.$$

[1] M. de Mallemann a bien voulu me signaler que son assistant, M. Suhner, étudie ces questions en détail dans une thèse dont la parution est incessante.

SUR LE CALCUL DE L'ÉNERGIE ÉLECTROMAGNÉTIQUE DISSIPÉE DANS UN MILIEU ABSORBANT SÉLECTIF

Par Henri ARZELIÈS

SOMMAIRE. — Dans un mémoire récent [1], je proposais de remplacer le développement de la théorie classique de la réflexion, basée sur l'emploi d'indices de réfraction imaginaires, par une théorie directe déduite de l'hypothèse ionique. Le présent mémoire étudie, de ce point de vue, les questions relatives à l'énergie dissipée par une onde plane dans les milieux absorbants sélectifs quelconques, dont les conducteurs parfaits (au sens du mémoire R. S., § 7) sont un cas particulier.

J'examine d'abord le cas d'une intersurface et montre que les formules de l'énergie dissipée, relatives aux deux cas de polarisation de l'onde incidente, peuvent être obtenues de deux manières :

soit indirectement, par utilisation du flux du vecteur radiant (de Poynting) ; l'énergie dissipée dans un volume est alors la différence entre le flux entrant et le flux sortant ;

soit directement en calculant le travail fourni aux ions en vibration, à l'aide des équations de la Mécanique ; cette dernière méthode présente l'avantage de montrer le mécanisme du phénomène, dans le cadre des hypothèses admises et fournit en outre une vérification du premier calcul.

Les résultats sont ensuite appliqués aux lames plans-parallèles et aux prismes.

A. — Calcul indirect de l'énergie dissipée ; utilisation du vecteur radiant

1° [§ 1]. **Généralités.** — Nous nous proposons de calculer l'énergie dissipée dans un parallélipipède OABC, O'A'B'C' (fig. 1) dont les faces sont respectivement parallèles (cotés l et L) et perpendiculaires (hau-

[1] Réflexion sélective et réflexion métallique. *Annales de Physique* (mars-avril 1947). Par la suite je désignerai ce mémoire sous l'abréviation R. S. Sauf indications contraires, j'utilise les mêmes notations dans les deux mémoires.

Le lecteur trouvera plus loin un Erratum relatif au mémoire R. S.

teur z) à l'intersurface (plan xoy). Pour cela nous calculerons le flux du vecteur radiant respectivement à travers les faces OABC, O'A'B'C', et dans la direction Oz. Par différence des deux flux nous obtiendrons l'énergie dissipée.

Remarquons que cette méthode est valable quelle que soit l'incidence. Lorsque l'incidence n'est pas normale, il faut, semble-t-il, tenir compte de la différence des flux à travers les faces OO'AA' et BB'CC', mais la différence moyenne est toujours nulle, puisque le vecteur radiant a la même valeur aux points homologues des deux faces. Quant aux flux à travers OO'CC' et AA'BB'. Ils sont identiquement nuls puisque xoz est le plan d'incidence.

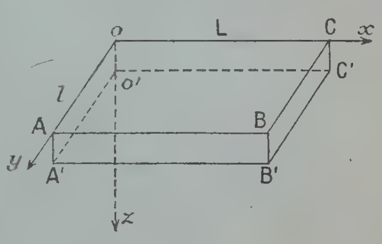


Fig. 1.

Il s'agit naturellement d'un parallélipipède découpé par la pensée dans le milieu absorbant ; le cas des lames sera examiné plus loin. Pour simplifier l'écriture, nous considérons une surface lL unité, c'est-à-dire un volume égal à z. Par ailleurs, les formules définitives seront relatives aux valeurs moyennes par rapport au temps.

De là résulte que, pour déduire de nos résultats l'énergie dissipée dans un parallélipipède de volume lLz pendant un temps t, il faudra introduire le facteur lLt ; le temps t considéré devra contenir un nombre de périodes assez grand pour que l'utilisation des valeurs moyennes soit raisonnable.

2° [§ 2]. **Onde principale 1.** — a) *Valeur absolue de l'énergie dissipée.* — La composante suivant Oz du vecteur radiant s'écrit [1] :

$$r_z = \frac{e_x m_y - e_y m_x}{4\pi} = -\frac{e_y m_x}{4\pi} = -\frac{E_2^2}{4\pi}\frac{\sqrt{c_2^2+\gamma_2^2}}{\mu_2 V_2}\cos\omega t\cos(\omega t-\varphi_0)$$

ce qui est aussi le flux par unité de surface à travers OABC. La partie variable a pour valeur moyenne :

$$\frac{1}{T}\int_0^T \cos\omega t\cos(\omega t-\varphi_0)dt = \frac{1}{2T}\int_0^T[\cos(2\omega t-\varphi_0)+\cos\varphi_0]dt = \frac{\cos\varphi_0}{2}$$

[1] Voir R. S., § 9*b*. Certaines notations ont été modifiées ; les cosinus directeurs de la direction de propagation de l'onde réfractée sont désignés ici par a_2 et c_2, les coefficients d'extinction correspondants par α_2 et γ_2 ; E_1 et E_2 sont les champs électriques dans les premier et deuxième milieux.

d'où :

$$(r_z)_m = -\frac{E_2^2}{8\pi}\frac{\sqrt{c_2^2+\gamma_2^2}}{\mu_2 V_2}\cos\varphi_0 = \frac{\sqrt{K_0 p_1 \mu_1}}{2\pi\mu_2}\frac{\nu\mu^2\cos^2 i}{(\mu\cos i+\nu)^2+\chi^2}E_1^2 \text{ (1)}.$$

Pour obtenir le flux à travers O′A′B′C′, il suffit de remplacer E_2^2 par $E_2^2 e^{-2\gamma'_2 z}$. L'énergie dissipée dans le parallélipipède a donc pour expression :

$$\mathcal{E}_d = \frac{\sqrt{K_0 p_1 \mu_1}}{2\pi\mu_2}\frac{\nu\mu^2\cos^2 i}{(\mu\cos i+\nu)^2+\chi^2}E_1^2\left(1-e^{-2\gamma'_2 z}\right).$$

Si nous faisons $z=\infty$, nous avons $e^{-2\gamma_2 z}=0$, et obtenons ainsi l'énergie dissipée dans tout le milieu ; cette énergie est évidemment égale à celle qui pénètre dans le milieu.

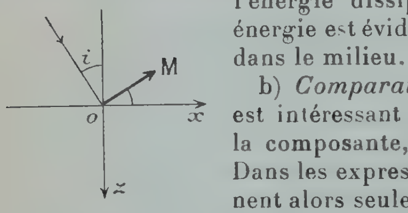


Fig. 2.

b) *Comparaison avec le flux incident.* — Il est intéressant de prendre comme unité de flux la composante, suivant Oz, du flux incident. Dans les expressions correspondantes interviennent alors seulement les paramètres qui entrent dans les formules des coefficients de réflexion, d'où un calcul plus facile.

Le flux moyen incident suivant Oz est (fig. 2) :

$$\frac{1}{4\pi T}\int_0^T E_1 M_1 \cos i \cos^2 \omega t = \frac{1}{8\pi}E_1^2 \cos i\sqrt{\frac{K_1}{\mu_1}}.$$

Prenons ce flux comme unité ; nous obtenons :

$$\boxed{\mathcal{E}_d = \frac{4\mu\nu\cos i}{(\mu\cos i+\nu)^2+\chi^2}\left(1-e^{-2\gamma'_2 z}\right)}$$

Remarquons que cette expression s'annule bien lorsque les deux milieux sont transparents.

S'il s'agit du régime de réflexion totale, $\nu=0$; s'il s'agit du régime de réflexion non totale, $\gamma'_2=0$ et donc $e^{-2\gamma'_2 z}=1$.

c) *Conservation de l'énergie.* — Le flux, suivant Oz, pour le faisceau réfléchi, a pour valeur :

$$\mathcal{E}_R = \frac{(\mu\cos i-\nu)^2+\chi^2}{(\mu\cos i+\nu)^2+\chi^2}$$

(1) Voir R. S., § 24 et 19.

en prenant toujours le flux incident pour unité. Nous vérifions bien que :

$$\mathcal{E}_R + \mathcal{E}_d = 1$$

en prenant $\mathcal{E}_d$ pour tout le milieu absorbant.

3° [§ 3]. **Onde principale 2.** — a) *Valeur absolue de l'énergie dissipée.* — Nous avons ici [1] :

$$r_z = \frac{e_x m_y}{4\pi} = \frac{M_2^2}{4\pi}\sqrt{\frac{c_2^2+\gamma_2^2}{p_2^2+q_2^2}}\frac{1}{K_0 V_2}\cos\omega t\cos(\omega t - \varphi_0)$$

$$(r_z)_m = \frac{M_2^2}{8\pi}\sqrt{\frac{c_2^2+\gamma_2^2}{p_2^2+q_2^2}}\frac{\cos\varphi_0}{K_0 V_2}$$

soit, en conduisant les calculs comme pour l'onde 1 :

$$\mathcal{E}_d = \frac{\sqrt{K_0 p_1 \mu_1}}{2\pi K_0 p_2}\frac{\left(\nu + \frac{q_2}{p^2}\chi\right)p^2\cos^2 i}{(p\cos i + \nu)^2 + \left(p\frac{q_2}{p_2}\cos i + \chi\right)^2} M_1^2\left(1 - e^{-2\gamma_2' z}\right).$$

Il est aisé de vérifier que, conformément à la règle générale (R. S., § 18), nous passons de cette formule à celle relative à l'onde 1, en remplaçant q_2, $K_0 p_1$, $K_0 p_2$, μ_1 respectivement par zéro, μ_1, μ_2, $K_0 p_1$.

b) *Comparaison avec le flux incident.* — La composante suivant Oz du flux moyen incident s'écrit, en fonction du vecteur magnétique :

$$\frac{1}{8\pi}M_1^2\cos i\sqrt{\frac{\mu_1}{K_1}}.$$

Prenant ce flux pour unité, nous obtenons :

$$\mathcal{E}_d' = \frac{4p\cos i\left(\nu + \frac{q_2}{p_2}\chi\right)}{(p\cos i + \nu)^2 + \left(p\frac{q_2}{p_2}\cos i + \chi\right)^2}\left(1 - e^{-2\gamma_2' z}\right)$$

$$= \frac{4\mu\nu\cos i\left[\nu_0^2 - \chi_0^2 + 2\chi^2\right]}{\left[(\nu_0^2 - \chi_0^2)\cos i + \mu\nu\right]^2 + \chi^2(\mu + 2\nu\cos i)^2}\left(1 - e^{-2\gamma_2' z}\right)$$

c) *Conservation de l'énergie.* — Elle se vérifie comme au paragraphe 2c.

[1] R. S., § 9a avec les changements de notations indiqués ci-dessus § 2, en note.

d) *Formule unique pour les deux ondes.* — Les deux formules se réduisent à l'écriture unique :

$$\boxed{\mathcal{E}_d = (1 - a^2)\left[1 - e^{-2\gamma'_2 z}\right]}$$

comme il est aisé de le montrer en calculant $1 - a^2$ et comparant, dans les deux cas, aux expressions écrites ci-dessus.

4° [§ 4]. **Remarques sur les hypothèses admises.** — *a*) A la base du mémoire R. S. il y a, d'une part les relations générales de Maxwell, d'autre part l'hypothèse ionique dont le développement utilise la mécanique newtonienne. Nous restons donc en dehors de toute question quantique.

b) *Action du champ magnétique.* — Nous avons ensuite posé deux hypothèses restrictives pour l'effet du champ magnétique ([1]), à savoir : les crochets des équations de mouvement peuvent être négligés (c'est-à-dire que le champ magnétique a un effet négligeable sur le mouvement des ions), le milieu est caractérisé par une perméabilité magnétique μ.

Il résulte de ces deux hypothèses que $\vec{\mathcal{B}} = \mu\vec{m}$. Le lecteur peut être étonné de l'étrangeté de ces deux hypothèses posées simultanément, ou tout au moins de leur arbitraire.

Il peut en effet sembler contradictoire de poser *à la fois* que le champ magnétique a un effet négligeable sur le mouvement d'ensemble des ions et que le milieu est aimantable (paramètre μ). Cela peut s'interpréter de diverses façons. L'ion peut être un ensemble, par exemple un doublet orientable ; l'hypothèse revient alors à poser que le champ magnétique agit (avec inertie négligeable) sur l'orientation propre du doublet, mais non sur la trajectoire de son centre d'inertie.

Quoi qu'il en soit, les hypothèses ne sont pas contradictoires : elles ne sont donc justiciables que de la comparaison de leurs conséquences avec les faits. A cet égard nous présenterons les remarques suivantes. Les formules établies permettent de retrouver les formules générales de la réflexion vitreuse, totale ou non totale, avec K et μ quelconques ; l'introduction de μ reçoit donc là une première justification. Pour $\mu = 1$, nous obtenons en particulier les formules classiques de l'intensité réfléchie par un milieu absorbant, vérifiées par l'expérience ; cela justifie donc la suppression des crochets des équations du mouvement.

([1]) R. S., § 7.

Il reste à vérifier si, pour un milieu absorbant aimantable, l'introduction de μ est suffisante pour tenir compte de l'aimantation.

A ma connaissance on n'avait pas jusqu'à présent proposé, en théorie de la réflexion, de formules tenant compte de l'aimantation. Il serait intéressant d'étudier les phénomènes dans ce cas. Une deuxième approximation, sur laquelle je reviendrai dans un mémoire ultérieur, consiste à raisonner avec le modèle du doublet orientable en tenant compte de l'inertie de rotation propre.

c) *Trajectoire des ions. Onde principale 1.* — Il résulte de l hypothèse restrictive du § 7, R. S. que la trajectoire dépend seulement de $\vec{e}$. Pour l'onde 1, la trajectoire est donc rectiligne et parallèle au vecteur $\vec{e}$.

Onde principale 2. — La trajectoire est elliptique et normale au vecteur $\vec{m}$. Quels que soient les ordres de grandeur, il ne peut résulter de cette trajectoire *fixe* aucun terme supplémentaire pour l'induction variable $\vec{\mathcal{B}}$: je précise cela afin de montrer que, même de ce point de vue l'hypothèse du § 7, R. S. ne renferme pas de contradiction interne. Il peut toutefois, suivant les ordres de grandeur, résulter de là une induction continue, qui n'a aucune influence sur les phénomènes périodiques, mais qu'il pourrait être intéressant d'étudier comme phénomène en soi.

d) Notons enfin que les calculs supposent constants les paramètres du milieu. Ces paramètres doivent donc être mesurés dans les conditions d'utilisation ; il convient, en particulier, de se méfier des variations pouvant provenir de la température, quand on effectue des mesures sur l'énergie dissipée.

B. — Calcul direct de l'énergie dissipée, à l'aide de l'hypothèse ionique

1° [§ 5]. **Onde principale 1.** — a) *Formule de l'énergie dissipée.* — Nous avons vu, dans R. S., § 2 et 7, que le mouvement de l'ion est alors rectiligne et a pour équation :

$$m\frac{d^2y}{dt^2}+f\frac{dy}{dt}+gy=\varepsilon E \sin \omega t.$$

L'intégration de cette équation donne, pour le régime permanent :

$$y=y_0 \sin(\omega t-\alpha)$$

avec :

$$y_0=\frac{\varepsilon E \sin\alpha}{f\omega} \qquad \text{tg}\,\alpha=\frac{f\omega}{g-m\omega^2} \qquad \sin^2\alpha=\frac{f^2\omega^2}{(g-m\omega^2)^2+f^2\omega^2}\,.$$

A chaque instant la force extérieure est $\varepsilon E \sin \omega t$; quand l'ion se déplace de dy, on lui fournit le travail $\varepsilon E . \sin \omega t . dy$. Pendant une oscillation complète, on lui fournit donc l'énergie :

$$\int_0^T \varepsilon E \sin \omega t dy = \varepsilon E y_0 \pi \sin \alpha$$

d'où pour l'énergie moyenne :

$$W_m = \frac{\varepsilon E y_0 \pi \sin \alpha}{T} = \frac{\varepsilon^2 E^2 \sin^2 \alpha}{2f}$$

et pour l'unité de volume contenant N ions :

$$W_u = \frac{N\varepsilon^2}{2f} E^2 \sin^2 \alpha.$$

Dans un parallélipipède ayant ses deux faces parallèles au plan d'extinction, de surface unité et de hauteur z, l'énergie moyenne dissipée a pour expression :

$$W = \frac{N\varepsilon^2 \sin^2 \alpha}{2f} E_2^2 \int_0^z e^{-2\gamma_2' z} dz = \frac{N\varepsilon^2 E_2^2 \sin^2 \alpha}{2f} \frac{1 - e^{-2\gamma_2' z}}{2\gamma_2'}$$

en désignant par E_2 la valeur du champ pour $z = 0$. Remplaçons les diverses quantités par leurs valeurs (E_2 à l'aide de la relation donnée dans R. S., § 24) ; il vient :

$$\frac{K_0 q_2}{4\pi\chi\sqrt{K_1\mu_1}} \frac{\mu^2 \cos^2 i}{(\mu \cos i + \nu)^2 + \chi^2} E_1^2\left(1 - e^{-2\gamma_2' z}\right).$$

Dans ce calcul nous utilisons en particulier la transformation :

$$\boxed{\gamma_2' = \gamma_2 \frac{\omega}{V_2} = \gamma_2 \frac{\omega}{\sqrt{1 - \gamma_2^2}} \sqrt{K_0 \mu_2 p_2} = \omega\chi\sqrt{K_1\mu_1} = 2\pi \frac{\chi}{\lambda_1}}$$

Pour obtenir l'énergie absorbée par le milieu tout entier, il faut intégrer de 0 à ∞, et la parenthèse se réduit à l'unité.

Dans le cas d'un conducteur parfait, le terme en q_2 se réduit à :

$$\frac{\lambda_0 \chi_2}{8\pi\chi}$$

λ_0 longueur d'onde dans le premier milieu, $\varkappa_2$ conductibilité.

Vérifions que la valeur ainsi trouvée est identique à celle donnée par le calcul du paragraphe 2.

Il faut pour cela :

$$\frac{K_0 q_2}{4\pi\chi\sqrt{K_0 p_1 \mu_1}} = \frac{\sqrt{K_0 p_1 \mu_1}}{2\pi\mu_2}\nu$$

soit :

$$\nu\chi = p\mu \frac{q_2}{2p_2}.$$

Nous retrouvons la relation du paragraphe 19 de R. S.

b) *Remarque sur le cas d'une absorption nulle (réflexion vitreuse).* — Dans l'intégration de l'équation différentielle, nous avons négligé l'intégrale générale ; par suite de l'amortissement, elle finit en effet par disparaître. L'analyse précédente ne s'applique donc pas au cas où $f=0$ pour lequel l'intégrale générale ne s'annule jamais ; le mouvement de l'ion est alors la résultante de deux mouvements sinusoïdaux déphasés de $\frac{T}{2}$; pour que l'intégrale générale disparaisse, il faut alors simultanément $f=m=0$ [1]. Comme je m'occupe actuellement de l'énergie dissipée dans un milieu absorbant, je n'insisterai pas sur le cas des milieux transparents ; la remarque était néanmoins nécessaire pour éviter de fausses interprétations.

2° [§ 6]. **Onde principale 2.** — a) *Formule de l'énergie dissipée.* — Le mouvement de l'ion est régi par les deux équations différentielles :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + f\frac{dx}{dt} + gx = \varepsilon E_x \sin(\omega t - \varphi_x)$$
$$m\frac{d^2z}{dt^2} + f\frac{dz}{dt} + gz = \varepsilon E_z \sin(\omega t - \varphi_z)$$

avec :

$$E_x = \frac{M_2}{K_0 V_2}\sqrt{\frac{c_2^2+\gamma_2^2}{p_2^2+q_2^2}} \qquad E_z = \frac{M_2}{K_0 V_2}\sqrt{\frac{a_2^2+\alpha_2^2}{p_2^2+q_2^2}}.$$

Pour le régime permanent l'intégration donne :

$$x = x_0 \sin(\omega t - \varphi_x - \alpha)$$
$$z = z_0 \sin(\omega t - \varphi_z - \alpha)$$

avec :

$$x_0 = \frac{\varepsilon E_x \sin\alpha}{f\omega} \qquad z_0 = \frac{\varepsilon E_z \sin\alpha}{f\omega}$$

α étant l'angle défini au paragraphe précédent.

Le courant est elliptique et l'orientation de l'ellipse dépend de

[1] R. S., § 7 (définition ionique du diélectrique parfait).

l'incidence. Quand l'ion se déplace suivant l'élément ds, tel que $ds^2 = dx^2 + dz^2$, il reçoit le travail :

$$d\mathfrak{T} = \varepsilon E_x \sin(\omega t - \varphi_x)dx + \varepsilon E_z \sin(\omega t - \varphi_z)dz$$

avec :

$$dx = x_0\omega \cos(\omega t - \varphi_x - \alpha)dt$$
$$dz = z_0\omega \cos(\omega t - \varphi_z - \alpha)dt.$$

L'énergie moyenne reçue pendant une période pour les N ions contenus dans l'unité de volume a pour valeur :

$$W_m = \frac{N\varepsilon^2}{2f}\sin^2\alpha(E_x^2 + E_z^2) = \frac{N\varepsilon^2}{2f}E_2^2\sin^2\alpha$$

soit, pour un parallélogramme de hauteur z :

$$\frac{N\varepsilon^2}{2f}E_2^2\sin^2\alpha\,\frac{1 - e^{-2\gamma_2' z}}{2\gamma_2'}.$$

Des calculs analogues à ceux du paragraphe 5 nous donnent pour cette expression la forme :

$$\frac{K_0 q_2}{4\pi\chi}\,\frac{E_1^2}{\sqrt{K_0\mu_1 p_1}}\,\frac{\cos^2 i(p\mu + 2\chi^2)}{(p\cos i + \nu)^2 + \left(p\frac{q_2}{p_2}\cos i + \chi\right)^2}\left(1 - e^{-2\gamma_2' z}\right).$$

Le résultat est identique à celui du paragraphe 3, comme il est facile de le montrer par quelques transformations simples.

3° [§ 7]. **Notion de résistance d'absorption.** — a) *Cas général. Calcul pour l'onde 1.* — Le courant est parallèle à Oy, quelle que soit l'incidence. D'après le § 5, pour une section Ldz normale à Oy, et d'ordonnée moyenne z, nous avons le courant :

$$i = N\varepsilon\frac{dy}{dt}Ldz = N\varepsilon y_0\omega\cos(\omega t - \alpha)Ldz$$
$$= \frac{N\varepsilon^2}{f}\sin\alpha\cos(\omega t - \alpha)E_2 e^{-\gamma_2' z}Ldz.$$

Le carré a pour valeur moyenne, par rapport au temps, i_m^2, avec :

$$i_m = \frac{L}{\sqrt{2}}\,\frac{N\varepsilon^2}{f}\sin\alpha E_2 e^{-\gamma_2' z}dz.$$

Pour le milieu absorbant tout entier, cela donne :

$$I_m = \frac{L}{\sqrt{2}}\,\frac{N\varepsilon^2}{f}\sin\alpha E_2\int_0^\infty e^{-\gamma_2' z}dz = \frac{L}{\sqrt{2}}\,\frac{N\varepsilon^2}{f}\,\frac{\sin\alpha}{\gamma_2'}E_2.$$

Nous avons vu au paragraphe 5 :

$$\gamma_2' = \omega\chi\sqrt{K_1\mu_1}.$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\boxed{\mathcal{E}_d = \mathcal{R} I_m^2}$$

avec :

$$\mathcal{R} = \frac{l}{2L} \frac{\gamma_2'}{\left(\frac{N\varepsilon^2}{f}\right)} = \frac{l}{2L\varkappa_2} \omega\chi\sqrt{K_1\mu_1}$$

en posant :

$$\varkappa_2 = \frac{N\varepsilon^2}{f}.$$

Désignant par λ_1 la longueur d'onde dans le premier milieu, nous obtenons :

$$\boxed{\mathcal{R} = \pi \frac{l}{L} \frac{\chi}{\varkappa_2\lambda_1}}$$

Le paramètre $\varkappa_2$ serait la conductivité si les ions étaient libres ([1]). Il était théoriquement intéressant de définir la résistance d'absorption dans le cas général, à cause de la simplicité du résultat. Toutefois l'utilité pratique de cette notion paraît faible ; il est en effet plus avantageux de calculer $\mathcal{E}_d$ par la formule du paragraphe 2 que de passer par l'intermédiaire de I_m et $\mathcal{R}$.

Dans le cas d'un conducteur parfait, $\varkappa_2$ est la conductivité ohmique ordinaire et par suite $\mathcal{R}$ est calculable à l'aide des paramètres connus. La notion de résistance d'absorption devient intéressante.

Examinons comment varie $\mathcal{R}$ avec l'incidence. Nous avons ([2]) :

$$2\chi^2 = -(A - \sin^2 i) + \sqrt{(A - \sin^2 i)^2 + 4B^2}$$

avec :

$$A = p\mu \qquad B = p\mu \frac{q_2}{2p_2}$$

et donc :

$$\frac{d\mathcal{R}}{d} = \frac{\pi l}{L\varkappa_2\lambda_1} \frac{d\chi}{di} = \frac{\pi l}{L\varkappa_2\lambda_1} \frac{1}{2\chi} \frac{d(\chi^2)}{di}$$

avec :

$$\frac{d(\chi^2)}{di} = -\sin i \cos i\left[-1 + \frac{A - \sin^2 i}{\sqrt{(A - \sin^2 i)^2 + 4B^2}}\right].$$

([1]) R. S., § 7.
([2]) R. S., § 19*b*.

Le deuxième terme du crochet est toujours inférieur à 1 en valeur absolue, et la dérivée est toujours positive ; χ croît avec l'incidence.

La dérivée s'annule pour $i = 0°$ et $i = 90°$.

Si B est très grand, nous avons sensiblement $\chi = \sqrt{B}$ et par suite $\mathcal{R}$ est une constante par rapport à l'incidence ; sa valeur dépend du rapport $\frac{\chi}{\varkappa_2}$.

Si B est très petit, et $A > 1$, nous avons sensiblement $\chi = 0$ pour tout le champ d'incidence.

Si $A < 1$, cela n'est valable que pour de faibles incidences ; au voisinage de $\sin^2 i = A$, nous ne pouvons plus négliger $4B^2$; au delà et assez loin nous avons sensiblement :

$$\chi = \sqrt{\sin^2 i - A}.$$

A la limite $B = 0$ nous avons donc, si $A > 1$, la courbe $\mathcal{R} = 0$ pour tout le champ d'incidence ;

si $A < 1$, $\mathcal{R} = 0$ jusqu'à l'incidence $\sin^2 i = A$, et puis :

$$\mathcal{R} = \frac{\pi l}{L\varkappa_2\lambda_1}\sqrt{\sin^2 i - A}.$$

Remarquons par ailleurs que, lorsque $\mathcal{R} = 0$ $(\chi = 0)$, le courant I_m devient infini à cause de la présence de γ_2' au dénominateur ; l'énergie dissipée dans le milieu indéfini se présente sous la forme $O \times \infty$ et peut donc avoir une valeur différente de zéro.

Lorsque $B = 0$, dans le champ de réflexion totale, nous venons de voir que $\mathcal{R} \neq 0$; comme par ailleurs $I_m \neq 0$, il semble que nous obtenions ici encore une valeur différente de zéro. Mais en réalité, si l'expression de $\mathcal{R}I_m^2$ est différente de zéro, la relation $\mathcal{E}_d = \mathcal{R}I_m^2$ n'est plus valable ; il est en effet facile de voir que, dans son établissement, nous avons effectué des divisions par des quantités qui s'annulent dans le présent cas particulier. Le produit $\mathcal{R}I_m^2$ n'a plus le sens du cas général.

Nous reviendrons au § 8 sur la question de ces valeurs-limites pour la réflexion vitreuse.

Je ne trace pas les courbes de variation de $\mathcal{R}$; elles ont évidemment la même allure que les courbes $\chi(i)$ (1).

(1) Le lecteur curieux pourra éventuellement se reporter, pour l'allure de ces courbes, à l'ouvrage de Bouasse. *Propagation de la lumière*. Delagrave (1925), 380 ; schémas de droite des figures 191 et 192 ; Bouasse désigne par q le paramètre que j'appelle χ.

Calcul pour l'onde 2. — Nous avons ici deux composantes pour le courant. La composante parallèle à Ox fournit le terme :

$$i_x = N\varepsilon \frac{dx}{dt} ldz = N\varepsilon x_0 \omega \cos(\omega t - \alpha) ldz$$
$$= \frac{N\varepsilon^2}{f} \sin\alpha \cos(\omega t - \alpha) E_{2x} e^{-\gamma_2' z} ldz$$

et de façon analogue pour la composante parallèle à Oz :

$$i_z = \frac{N\varepsilon^2}{f} \sin\alpha \cos(\omega t - \alpha) E_{2z} e^{-\gamma_2' z} ldx.$$

Les carrés ont pour valeurs moyennes $(i_x^2)_m$ et $(i_z^2)_m$ avec :

$$(i_x)_m = \frac{l}{\sqrt{2}} \frac{N\varepsilon^2}{f} \sin\alpha E_{2x} e^{-\gamma_2' z} dz$$
$$(i_z)_m = \frac{l}{\sqrt{2}} \frac{N\varepsilon^2}{f} \sin\alpha E_{2z} e^{-\gamma_2' z} dx.$$

Comme il s'agit de dissipation d'énergie, et que le milieu est isotrope, un courant parallèle à Oz a le même effet qu'un courant parallèle à Ox. De ce point de vue, nous pouvons imaginer un courant rectiligne fictif parallèle à Ox produisant les mêmes effets de dissipation d'énergie que le courant elliptique. Nous prendrons pour ce courant l'expression :

$$i_m = \frac{l}{\sqrt{2}} \frac{N\varepsilon^2}{f} \sin\alpha \sqrt{E_{2x}^2 + E_{2z}^2} e^{-\gamma_2' z}$$

soit, pour le milieu absorbant tout entier :

$$I_m = \frac{l}{\sqrt{2}} \frac{N\varepsilon^2}{f} \frac{\sin\alpha}{\gamma_2'} E_2.$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\boxed{\mathcal{E}_d = \mathcal{R} I_m^2 \qquad \text{avec} \qquad \mathcal{R} = \pi \frac{L}{l} \frac{\chi}{\varkappa_2 \lambda_1}}$$

A l'incidence normale cette expression de $\mathcal{R}$ et celle de l'onde 1 deviennent bien identiques, le rôle des lettres l et L dépendant de l'orientation du courant rectiligne réel.

b) *Cas d'un conducteur parfait* [1]. *Onde 1.* — Nous pouvons retrouver directement la formule en utilisant la loi d'ohm.

Le courant instantané est de la forme :

$$iLdz = Li_0 \cos\omega t . e^{-\gamma_2' z} dz.$$

[1] Conducteur parfait au sens du mémoire R. S. § 7*b*.

Le carré a pour valeur moyenne i_m^2 avec :

$$i_m = \frac{L}{\sqrt{2}}\, i_0 \,.\, e^{-\gamma_2' z} dz$$

d'où pour le milieu absorbant tout entier (¹) :

$$I_m^2 = \frac{L^2 i_0^2}{2\gamma_2'^2}\,.$$

L'énergie dissipée dans le volume $lLdz$ a pour valeur moyenne :

$$(\mathrm{E}ilLdz)_m = \frac{i_0^2}{2\varkappa_2}\, lLe^{-2\gamma_2' z} dz$$

soit pour tout le milieu :

$$\mathcal{E}_d = \frac{i_0^2 lL}{4\varkappa_2\gamma_2'} = \frac{l\gamma_2' I_m^2}{2L\varkappa_2} = \mathcal{R} I_m^2$$

après remplacement de i_0 pour son expression en fonction de I_m : c'est l'expression déjà obtenue dans l'étude du cas général.

Il ne me paraît pas utile de reprendre le raisonnement pour l'onde 2.

Formule de Lord Kelvin. — Supposons l'incidence normale et les paramètres ν_0 *et* χ_0 *peu différents.* Nous avons alors sensiblement :

$$\chi_0^2 \doteq \nu_0\chi_0 = \frac{2\pi\mu_2\varkappa_2}{\omega} = \frac{\mu_2\varkappa_2\lambda_1}{V_1}$$

et par suite :

$$\mathcal{R}_1 = \pi\frac{l}{L}\sqrt{\frac{\mu_2}{\chi_2\lambda_1 V_1}} = \pi\frac{l}{LV_1}\sqrt{\frac{\mu_2 N}{\chi_2}}\,,$$

N étant la fréquence ; c'est la formule de Lord Kelvin (²). On voit que son établissement nécessite des hypothèses très restrictives.

Le milieu est supposé conducteur parfait (conductibilité ohmique) ; c'est le cas des métaux pour les ondes millimétriques et au-dessus.

(¹) Il semble aussi possible de raisonner de la manière suivante. Le courant instantané total est :

$$\int_0^\infty iLdz = Li_0 \cos \omega t \int_0^\infty e^{-\gamma_2' z} dz = \frac{Li_0 \cos \omega t}{\gamma_2'}\,,$$

d'où pour la valeur moyenne du carré l'expression déjà donnée pour I_m^2. Bien que conduisant au résultat, par compensation, ce raisonnement est vicieux ; en effet le calcul du courant instantané total ne tient pas compte du déphasage dû à la propagation.

(²) Voir par exemple une démonstration directe de cette formule dans Louis de Broglie. *Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques.* G. Villars (1941), 56.

L'hypothèse relative aux paramètres ν_0 et χ_0 est à vérifier dans chaque cas particulier. Enfin n'oublions pas qu'il s'agit seulement de l'incidence normale ; les deux vecteurs, polarisés rectilignement, sont parallèles à l'intersurface.

Notons en passant que ce sont ces mêmes hypothèses restrictives qui conduisent, pour l'intensité réfléchie sous incidence normale, à la formule bien connue de Drude (pour $\mu_2 = 1$) :

$$a^2 = 1 - 2\sqrt{\frac{1}{\varkappa_2 \lambda_1 V_1}} .$$

Il semble à première vue que la formule de Lord Kelvin puisse être obtenue dans des conditions un peu différentes et plus générales. Nous avons en effet, pour les conducteurs parfaits (¹) :

$$p\mu \frac{q_2}{p_2} = 4K\mu \frac{\pi\varkappa_2}{K_2\omega} .$$

Si nous supposons χ_2 très grand, nous pouvons sensiblement écrire :

$$\chi = \sqrt{2K\mu \frac{\pi\varkappa_2}{K_2\omega}} .$$

Portant cette valeur dans l'expression générale de $\mathcal{R}$, nous obtenons aisément la formule de Lord Kelvin, qui semble ainsi valable pour des incidences quelconques, lorsque le milieu est très conducteur.

Mais le raisonnement repose sur des hypothèses contradictoires. Il n'est pas possible de poser à la fois que le milieu est conducteur ohmique avec une conductibilité très grande et qu'il suit les équations de la réflexion métallique. Si en effet χ est grand, il en est de même de χ_0. Or, en théorie de la réflexion métallique nous avons :

$$\nu_0^2 - \chi_0^2 = K\mu$$

le deuxième membre étant essentiellement positif ; χ_0 ne peut pas dépasser ν_0, et nous ne pouvons donc pas négliger $K\mu - \sin^2 i$ devant le terme en $\varkappa_2$, dans l'expression de χ.

C. — Etude des formules

1° [§ 8]. **Cas particuliers d'incidences.** — a) *Incidence tangentielle.* — L'énergie dissipée est nulle, ce qui est d'ailleurs évident, puisque toute l'énergie est réfléchie.

(¹) R. S., § 7.

b) *Incidence normale ; milieu absorbant quelconque.* — L'énergie absorbée dans le milieu entier a pour valeur :

$$(\mathcal{E}_d)_0 = \frac{4\mu\nu_0}{(\mu+\nu_0)^2+\chi_0^2}.$$

Cette expression s'applique à tous les milieux absorbants sélectifs dans le cadre des hypothèses admises. Elle se présente néanmoins sur une forme particulièrement simple.

Il peut sembler curieux, *a priori*, que cette expression ne s'annule pas pour un milieu transparent ($\chi_0 = 0$) ; mais en réalité, l'expression complète de l'énergie absorbée doit contenir le facteur $1 - e^{-\gamma_2' d}$; si nous supprimons ce facteur (nul pour un milieu transparent), nous considérons le milieu indéfini. Dans ce cas, même si le milieu est transparent, nous pouvons admettre qu'il « absorbe » toute l'énergie réfractée ; en effet toute l'énergie qui traverse l'intersurface reste ensuite indéfiniment dans le second milieu.

Cette remarque est d'ailleurs générale ; les expressions des § 2 et 3 conservent une valeur non nulle pour toute incidence de réflexion vitreuse non totale, lorsque nous considérons le milieu indéfini. Dans le cas de la réflexion vitreuse totale elles s'annulent, puisque $\nu = 0$; c'est qu'en moyenne il ne pénètre pas d'énergie dans le second milieu. Le lecteur se reportera au § 7.

2° [§ 9]. **Remarque sur le cas général.** — L'étude théorique de la variation de $\mathcal{E}_d$ en fonction de l'incidence paraît, à première vue, devoir conduire à des calculs très longs, puisque nous avons une fonction de fonction ($\mathcal{E}_d$ fonction de i par l'intermédiaire de ν et χ). L'intérêt de ces calculs me paraissant faible, je n'insisterai pas.

D. — Comparaison des pénétrations

1° [§ 10]. **Généralités.** — La question de savoir quelle est, des deux ondes principales, celle qui pénètre le plus profondément dans le milieu absorbant, paraît, au point de vue physique, clairement posée ; il semble qu'il suffise, en effet, de prendre deux ondes incidentes principales d'amplitudes égales et de comparer les ondes réfractées correspondantes pour une distance z de l'intersurface. Mais, comme nous allons le voir, le résultat dépend du terme de comparaison choisi. Nous ferons le calcul en comparant les vecteurs magnétiques, les vecteurs électriques, ou les flux d'énergie suivant Oz (ou, ce qui revient au même, les énergies dissipées).

La même exponentielle intervient pour les deux ondes ; elle doit donc disparaître des formules et tout revient à comparer les ondes

réfractées sur l'intersurface. Pour cette raison, les formules de comparaison s'appliqueront, comme cas particulier, à la réflexion vitreuse non totale ; or, à proprement parler, la question de la pénétration ne se pose plus dans ce cas, puisqu'il n'y a pas d'absorption.

2° [§ 11]. **Vecteurs magnétiques.** — a) *Formule.* — Nous avons :

$$\rho_M^2 = \left(\frac{b'_M}{b_M}\right)^2 = \frac{p^2\left(1+\frac{q_2^2}{p_2^2}\right)}{(p\cos i+\nu)^2+\left(p\frac{q_2}{p_2}\cos i+\chi\right)^2}\,\frac{(\mu\cos i+\nu)^2+\chi^2}{p\mu+2\chi^2}$$

$$= \frac{(\nu_0^2+\chi_0^2)^2}{\left[(\nu_0^2-\chi_0^2)\cos i+\mu\nu\right]^2+\chi^2[\mu+2\nu\cos i]^2}\,\frac{(\mu\cos i+\nu)^2+\chi^2}{\nu_0^2-\chi_0^2+2\chi^2}\,.$$

Lorsque les deux milieux sont transparents, nous avons les deux cas particuliers de la réflexion non totale $\left(\chi=0,\ \nu=\sqrt{K\mu-\sin^2 i}\right)$:

$$\rho_M^2 = \frac{K}{\mu}\left(\frac{\mu\cos i+\sqrt{K\mu-\sin^2 i}}{K\cos i+\sqrt{K\mu-\sin^2 i}}\right)^2$$

et de la réflexion totale $\left(\nu=0,\ \chi=\sqrt{\sin^2 i-K\mu}\right)$:

$$\rho_M^2 = K\,\frac{\mu^2\cos^2 i+\sin^2 i-K\mu}{K^2\cos^2 i+\sin^2 i-K\mu}\,\frac{1}{2\sin^2 i-K\mu}\,.$$

3° [§ 12]. **Vecteurs électriques.** — a) *Formules.* — Nous avons :

$$\rho_E^2 = \left(\frac{b'_E}{b_E}\right)^2 = \frac{p\mu+2\chi^2}{(p\cos i+\nu)^2+\left(p\frac{q^2}{p^2}\cos i+\chi\right)^2}\,\frac{(\mu\cos i+\nu)^2+\chi^2}{\mu^2}$$

$$= \frac{(\mu\cos i+\nu)^2+\chi^2}{\left[(\nu_0^2-\chi_0^2)\cos i+\mu\nu\right]^2+\chi^2[\mu+2\nu\cos i]^2}$$

et par suite :

$$\left(\frac{\rho_M}{\rho_E}\right)^2 = \frac{(\nu_0^2+\chi_0^2)^2}{\nu_0^2-\chi_0^2+2\chi^2}\,.$$

Les deux cas particuliers de la réflexion vitreuse donnent :
réflexion non totale :

$$\rho_E^2 = \frac{K}{\mu}\left(\frac{\mu\cos i+\sqrt{K\mu-\sin^2 i}}{K\cos i+\sqrt{K\mu-\sin^2 i}}\right)^2 = \rho_M^2$$

réflexion totale :

$$\rho_E^2 = \frac{2\sin^2 i-K\mu}{\mu^2}\,\frac{\mu^2\cos^2 i+\sin^2 i-K\mu}{K^2\cos^2 i+\sin^2 i-K\mu}\,.$$

4° [§ 13]. **Flux d'énergie suivant Oz ou énergie dissipée de o à z.** — Nous avons :

$$\rho w = \frac{\mathcal{E}'_d}{\mathcal{E}_d} = \frac{p\left(\nu + \frac{q_2}{p_2}\chi\right)}{(p\cos i + \nu)^2 + \left(p\frac{q_2}{p_2}\cos i + \chi\right)^2} \frac{(\mu\cos i + \nu)^2 + \chi^2}{\mu\nu}$$

$$= \frac{(\nu_0^2 - \chi_0^2 + 2\chi^2)[(\mu\cos i + \nu)^2 + \chi^2]}{[(\nu_0^2 - \chi_0^2)\cos i + \mu\nu]^2 + \chi^2[\mu + 2\nu\cos i]^2}.$$

Naturellement, comme l'expression qui précède est relative à l'énergie dissipée, nous dirons que la pénétration sera la plus grande pour l'onde qui correspond à l'énergie dissipée la plus faible.

Remarquons que la formule n'est pas utilisable pour la réflexion vitreuse ; pour l'obtenir nous avons en effet divisé haut et bas par le terme $1 - e^{-2\gamma'_2 z}$ qui alors s'annule. Cela n'a d'ailleurs aucune importance puisque, en réflexion vitreuse, l'énergie dissipée est nulle pour les deux ondes principales ; la question de la comparaison ne se pose donc pas.

5° [§ 14]. **Conclusion.** — Le seul examen des formules précédentes montre que, sauf pour la réflexion vitreuse non totale, le résultat de la comparaison est différent suivant le point de vue. Aucune raison théorique n'impose un choix ; seules les conditions expérimentales de mesure peuvent nous conduire à préciser le mode de comparaison.

Les trois cas signalés ne sont d'ailleurs pas les seuls possibles ; nous pouvons aussi comparer les composantes transversales des vecteurs, les composantes longitudinales, les flux parallèles à l'intersurface (ce point de vue est intéressant en réflexion vitreuse totale), ... Il suffisait ici de montrer la complexité d'une question apparemment très simple J'ai développé ailleurs l'étude du sujet dans le cas particulier de la réflexion vitreuse totale [1].

E. — Energie dissipée dans les lames

Nous allons appliquer les résultats généraux obtenus aux paragraphes 2 et 3.

1° [§ 15]. **Méthode de calcul par le vecteur radiant.** — Cette méthode ne nous conduit pas ici à un calcul nouveau ; nous écrivons simplement :

$$\mathcal{E}_d = 1 - I_T - I_R$$

[1] Etude de l'onde évanescente obtenue par réflexion vitreuse totale. Ce mémoire paraîtra sous peu dans la *Revue d'Optique*.

1 énergie incidente, I_T et I_R énergies transmise et réfléchie par la lame.

J'ai donné précédemment (1) l'expression de I_T ; un calcul en tous points identique conduit aisément à une expression analogue pour I_R.

Ecrivons ces deux expressions afin d'attirer l'attention sur une propriété de symétrie fort satisfaisante pour l'esprit.

$$I_T = e^{-2\gamma' d} \frac{1 + a^4 - 2a^2 \cos 2\delta}{1 + a^4 e^{-4\gamma' d} - 2a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2(\delta + \delta')}$$

$$I_R = a^2 \frac{1 + e^{-4\gamma' d} - 2e^{-2\gamma' d} \cos 2\delta'}{1 + a^4 e^{-4\gamma' d} - 2a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2(\delta + \delta')}$$

Les écritures de I_T et I_R se déduisent l'une de l'autre en échangeant les paramètres de réflexion (a^2, 2δ) et les paramètres de transmission ($e^{-2\gamma'\delta}$, $2\delta'$).

L'énergie dissipée $\mathcal{E}_d$ peut donc s'écrire sous la forme d'une fraction qui a pour dénominateur celui de I_T et I_R et pour numérateur

$$1 - a^2 - e^{-2\gamma' d} + a^2 e^{-2\gamma' d} \{ \quad \}$$

avec :

$$\{ \quad \} = a^2 e^{-2\gamma' d} - e^{-2\gamma' d} - a^2 + 2 [\cos 2\delta + \cos 2\delta' - \cos 2(\delta + \delta')].$$

Cette expression ne varie pas quand on échange les paramètres de réflexion et de transmission.

2° [§ 16]. Calcul par la mécanique. — Il faut déterminer d'abord la vibration en un point quelconque M intérieur à la lame. Or, contrairement à ce qui se passe pour le calcul des ondes réfléchie et réfractée, il y a ici deux séries indéfinies de rayons dont les vibrations se composent en M, les rayons 1 2 3... en traits pleins et les rayons 1' 2' 3'... en pointillé (fig. 3). J'ai donné précédemment (2) une expression erronée obtenue en ne tenant compte que de la série 1 2 3... L'expression exacte n'est malheureusement pas aussi simple.



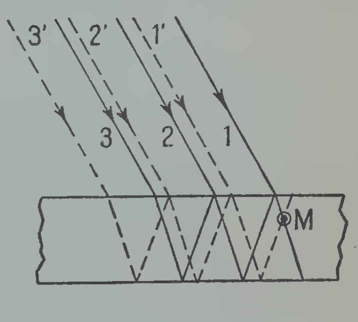


Fig. 3.

(1) R. S., § 30 et 31 ; *C. R.*, Paris, 21 juillet 1947.
(2) R. S., p. 166 ; *C. R.*, Paris, 16 juillet 1947.

F. — Remarque sur le cas du prisme absorbant

[§ 17]. — Désignons par m_1n_1 et $m'_1n'_1$ les limites pratiques du faisceau incident, au sens défini dans N. S., § 35.

Nous nous proposons de calculer l'énergie dissipée dans le prisme pour la première onde réfractée ; cela revient à appliquer au quadrilatère $n_1n_2n'_1n'_2$ les calculs relatifs à une intersurface. Le résultat sera d'autant plus éloigné de la réalité que les réflexions multiples auront plus d'importance.

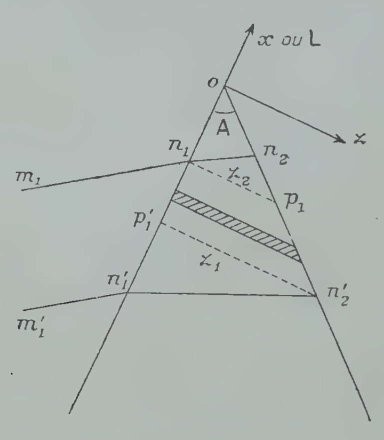


Fig. 4.

Pour effectuer ce calcul, nous devons considérer les trois zones :

$$n_1p_1n'_2p'_1 \qquad n_1n_2p_1 \qquad n'_1n'_2p'_1.$$

Pour la zone quadrilatère, nous devons évidemment remplacer le terme :

$$L\left(1 - e^{-\gamma'_2 z}\right)$$

par :

$$\int_{L_1}^{L_1}\left(1 - e^{-\gamma'_2 z}\right)dL = \frac{1}{\operatorname{tg} A}\int_{z_1}^{z_2}\left(1 - e^{-\gamma'_2 z}\right)dz.$$

Un calcul analogue s'appliquerait aux deux zones triangulaires. Je n'insisterai pas, ces calculs ne pouvant présenter d'intérêt que pour des cas pratiques bien déterminés où la nature des approximations est connue.

ERRATUM

RÉFLEXION SÉLECTIVE ET RÉFLEXION MÉTALLIQUE

Par M. Henri ARZELIÈS

(*Ann. de Physique,* Mars-Avril 1947).

Page 167. d) *Calcul du retard* Δ. — L'expression donnée est incomplète par suite de l'oubli d'un terme. Le retard de phase δ' est la différence des phases δ'_{ABC} et δ'_{DC} correspondant respectivement aux parcours ABC et DC. Mon calcul ne tient compte que de δ'_{ABC}. En rétablissant le terme oublié, nous obtenons l'expression très simple :

$$\boxed{2\delta' = \frac{4\pi d\nu}{\lambda_V}}$$

Les cas particuliers de la réflexion vitreuse s'obtiennent en faisant, soit $\nu = 0$ (réflexion totale), soit $\nu = \sqrt{n^2 - \sin^2 i}$ (réflexion non totale).

L'énergie transmise sous une incidence quelconque par la lame absorbante est, pour les deux ondes principales :

$$\boxed{I_T = e^{-2\gamma' d} \frac{1 + a^4 - 2a^2 \cos 2\delta}{1 + a^4 e^{-4\gamma' d} - 2a^2 e^{-2\gamma' d} \cos 2(\delta + \delta')}}$$

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 540, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. No 749. — 10-1947.

DE LA VALIDITÉ DE LA LOI EN 1/V POUR LE VANADIUM ET POUR D'AUTRES DÉTECTEURS DE NEUTRONS THERMIQUES ET DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU VANADIUM RADIOACTIF ^{52}V

Par J. MARTELLY

SOMMAIRE. — 1re PARTIE. — *Description et étude des appareils de mesure :* Détecteurs. Montage des compteurs Geiger-Müller. Chambre d'ionisation. Chambre à fluorure de bore.

2e PARTIE. — *Détermination de quelques constantes relatives à la radioactivité de* ^{52}V.

Plusieurs mesures de la *période* sont faites à la chambre d'ionisation, certaines s'étendent sur une décroissance de l'activité dans le rapport 10^4 à 1. Après correction des pertes de la chambre par recombinaison des ions il n'apparaît aucun écart systématique par rapport à la loi exponentielle. Les écarts accidentels sur chaque mesure sont de l'ordre de 1 o/o. Résultat : $T = 3{,}74 \pm 0{,}01$ minutes.

L'énergie quantique de la raie γ est déduite des mesures d'absorption dans Pb, Fe, Cu, au moyen des expressions théoriques des sections efficaces pour les processus Compton, photoélectriques et de matérialisation (le premier est de beaucoup prépondérant) ; les intensités sont mesurées au compteur. Le dispositif est assez fin pour réduire le rôle des photons diffusés à quelques pour cent, et les mesures sont corrigées de cet effet qui a été évalué à la fois empiriquement et par le calcul. Résultat : $E = 1{,}46 \pm 0{,}05$ MeV.

Le rapport du nombre de photons à celui des particules β est obtenu en faisant simultanément des mesures absolues des deux rayonnements à l'aide de la méthode mise au point par M. Savel : l'intensité des γ est mesurée par une chambre d'ionisation étalonnée au moyen des 11 raies principales de Ra (B + C). La numération des particules β est faite par un compteur Geiger-Müller dont le rendement est estimé à 75 o/o d'après les mesures de M. Benoît. L'absorption par la source et la paroi du compteur, ainsi que le rôle des γ, sont corrigés. Le résultat est 36 photons pour 100 particules. Il peut s'expliquer par une hypothèse, empruntée à T. Yuasa, d'après laquelle les photons proviendraient d'un ^{52}Ti engendré par capture K.

3e Partie. — *Recherches sur la variation de la section efficace de capture avec la vitesse des neutrons pour les noyaux* B, Ag, V, ^{164}Dy, Au.

Les bases théoriques de la loi en $1/v$ (section efficace inversement proportionnelle à la vitesse des neutrons), et ses vérifications expérimentales sont rappelées. Des expériences sont faites concernant la variation de section efficace du bore et de l'argent pour les neutrons thermiques en fonction de la température du milieu ralentisseur. Elles sont confrontées avec celles des autres auteurs et leur signification est discutée.

La validité de la loi en $1/v$ pour les détecteurs V, Dy, Au est contrôlée par comparaison avec l'argent et le bore pour lesquels elle est admise (dans le domaine thermique pour Ag et dans tout le domaine des neutrons lents pour B). Pour cela on irradie les détecteurs par des faisceaux de neutrons de compositions spectrales différentes et on confronte les variations consécutives de l'activité acquise. Le déplacement de l'énergie moyenne du faisceau est réalisé :

1° par absorption dans le bore,

2° par modification de la température de la paraffine (de 288° K à 77° K, ou de 288° K à 640° K) ;

3° par absorption dans 1 mm. de cadmium (auquel s'ajoutent parfois des écrans de bore).

Les deux premières méthodes concernent seulement le domaine des neutrons C. Elles ne montrent aucun écart supérieur aux erreurs expérimentales entre Ag, détecteur de référence, et V, Dy, Au. On peut en déduire que dans l'intervalle de 0 à 0,1 ev (comprenant la presque totalité des neutrons thermiques) le produit σv de la vitesse des neutrons par la section efficace reste constant à 10 o/o près pour V et Dy. Les informations sur l'or sont moins complètes. Elles s'accordent avec les conclusions de Frisch qui impliquent la loi en $1/v$ dans le domaine thermique.

La troisième méthode s'étend aux neutrons de quelques électron-volts et ne s'applique évidemment qu'en l'absence d'un niveau de résonance apparent. Elle complète et précise les résultats des deux premières. Le détecteur de référence est le bore. Le vanadium est relativement un peu plus sensible que lui aux neutrons filtrés par le cadmium, cette différence paraissant due à un niveau de résonance lointain. On en déduit que σv reste constant à 1 o/o près dans un intervalle de 0,1 ev. Le Dysprosium est au contraire beaucoup moins sensible à ces neutrons dits « résiduels ». Le résultat s'interprète quantitativement par un niveau de résonance négatif d'énergie — 4 ev, ce qui implique une décroissance du produit σv atteignant 5 o/o dans l'intervalle de 0 à 0,1 ev.

INTRODUCTION

Dès la découverte de la radioactivité du vanadium obtenue par les neutrons, Fermi et ses collaborateurs (9) avaient signalé que l'« effet paraffine » était plus grand pour lui que pour tous les autres éléments étudiés. Cette particularité le classe parmi les détecteurs usuels

de neutrons lents et il présente à ce titre un intérêt certain, malgré une section efficace médiocre. La brièveté de sa période le fait préférer au dysprosium dans les cas où la rapidité des mesures est recherchée. Sur l'argent et le rhodium il possède deux avantages notables : d'avoir une période pure et de ne pas manifester de niveau de résonance : il est pratiquement un détecteur exclusif de neutrons thermiques, tandis que la moitié environ de l'activité de l'argent acquise en présence de neutrons ralentis est due aux groupes de résonance, ce qui diminue beaucoup la précision des mesures. Enfin nous pouvons dire d'une façon plus générale en anticipant sur les conclusions de cette thèse, qu'il a sur les uns et les autres la supériorité de se conformer à la loi en $1/v$ dans un domaine d'énergie beaucoup plus étendu.

Avant de revenir sur cette réaction $(n\gamma)$ [1] et sur son produit ^{52}V à la connaissance desquels nous avons contribué, il convient de préciser la place de ces recherches parmi celles qui ont été faites concernant la radioactivité du vanadium : outre ^{52}V, cet élément, dont un seul isotope stable ^{51}V est connu, s'est enrichi de plusieurs autres radioactifs. La table de Seaborg (1) publiée récemment (1944) signale $^{50}V\beta^+$ de période 3,7 heures que nous rencontrons parfois dans nos expériences comme parasite engendré par la réaction $(n, 2n)$; ^{49}V (capture K) 600 jours ; $^{48}V\beta^+$ 16 jours et un radioactif β^+ de période 33 minutes qui pourrait être soit ^{47}V, soit un isomère de ^{49}V. ^{52}V est obtenu non seulement par la réaction $^{51}V(n\gamma)$, mais encore par $^{51}V(dp)$, $^{52}Cr(np)$, $^{55}Mn(n\alpha)$. La section efficace de ^{51}V pour le processus de capture des neutrons thermiques a déjà été étudiée par plusieurs auteurs [2]. Duning et ses collaborateurs (3) trouvent une section efficace totale de 10 (en unités 10^{-24} cm^2) tandis que la section efficace de diffusion serait inférieure à 4 d'après Goldhaber et Briggs (4). La section efficace de capture serait donc supérieure ou égale à 6. Par ailleurs, les mesures basées sur l'activité acquise ont donné : 3,5 avec Sinma et Yamasáki (5) et 5,2 avec Rasetti (6). Enfin par des mesures d'absorption où la diffusion ne joue aucun rôle, Lapointe et Rasetti (7) trouvent 6,8. Il est fréquent que les résultats de Sinma et Yamasaki soient inférieurs à ceux des autres auteurs. De cet ensemble nous pouvons admettre $\sigma = 6.10^{-24}$ cm^2. La *radioactivité* de ^{52}V a été étudiée au laboratoire même par

[1] Les réactions nucléaires sont désignées par deux lettres entre parenthèses ; la première désigne la particule incidente, génératrice de la réaction ; la seconde désigne la ou les particules émises. Le symbole écrit avant la parenthèse est celui du noyau initial ; le symbole écrit après est celui du noyau final.

[2] Signalons une table assez récente des sections efficaces des noyaux pour les neutrons thermiques publiée par Volz (2).

Mlle Yuasa (8) au moyen de la chambre de Wilson. Elle trouve un spectre β^- simple d'énergie moyenne 1,02 MeV et d'énergie maxima 3,15 MeV d'après le diagramme de Konopinski et Uhlenbeck dans lequel il est très bien représenté par une droite. Elle décèle, par matérialisation de paires d'électrons, une raie γ de $1{,}50 \pm 0{,}10$ MeV et elle observe aussi des positons issus de la source.

L'interprétation des expériences où le vanadium sert de *détecteur de neutrons thermiques* nécessite le plus souvent que l'on connaisse la loi de variation de sa section efficace de capture dans ce domaine. Ce point n'avait pas été élucidé et il constitue l'objet principal de cette thèse. Il s'y ajoute une détermination précise de sa période qui sera utile dans les applications du vanadium à la technique de la Physique nucléaire, non seulement comme détecteur mais aussi comme *étalon de période courte*. En effet celle-ci peut être obtenue pratiquement exempte de période parasite, par la simple irradiation des neutrons lents. La valeur admise dans les tables 3,9 minutes s'était montrée d'une précision insuffisante. Enfin nous avons effectué d'autres travaux concernant la radioactivité de ^{52}V qui pourront contribuer à nos connaissances sur ce noyau et sur des noyaux voisins (relativement à leurs masses exactes et à leurs états quantiques, par exemple). C'est, d'une part, une détermination de l'énergie des rayons γ par une voie différente de celle de Mlle Yuasa, et, d'autre part, une mesure du rapport entre le nombre de ces photons et celui des particules β.

Ces recherches ont été proposées par M. le professeur Joliot et exécutées sous sa direction dans son Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France.

PREMIÈRE PARTIE

DESCRIPTION ET ÉTUDE DES APPAREILS DE MESURE

Les neutrons thermiques sont détectés par leurs réactions nucléaires : en pratique la réaction $n\gamma$ lorsqu'elle conduit à un isotope radioactif, et la réaction $n\alpha$. Dans le premier cas le détecteur est un échantillon de l'élément utilisé, Ag, Dy, V, etc..., et la mesure du flux de neutrons est donnée par la radioactivité qu'elle a engendrée. Cette mesure se fait soit au compteur, soit à la chambre d'ionisation si elle est assez intense. Dans le second cas l'élément détecteur, B ou Li, émet des α dans une petite chambre d'ionisation reliée à un amplificateur proportionnel qui permet de distinguer leurs effets de ceux des rayons γ émis par la source. La mesure du flux de neutrons est donnée par la fréquence des α enregistrés.

Tous ces procédés ont été employés dans cette Thèse. Nous aurons donc à décrire les échantillons d'argent, de vanadium et de dysprosium que nous avons utilisés le plus fréquemment, les compteurs Geiger-Müller et leur montage, la chambre d'ionisation, la chambre de bore et son montage.

CHAPITRE I

Les détecteurs et les mesures au compteur.

Nous avons adopté pour les détecteurs une dimension standard de 22×23 mm. Cette largeur permet de les grouper par quatre autour du compteur (de diamètre maximum 20 mm.) de telle sorte qu'ils forment les faces d'un prisme à base carrée. Ils sont maintenus par un support qui s'enfile sur le compteur avec un minimum de jeu ; grâce à cette disposition symétrique les variations de sensibilité dues aux défauts de centrage se compensent pratiquement. La longueur est peu supérieure à la largeur afin que l'on puisse grouper les quatre détecteurs, en vue de leur irradiation, dans une surface presque carrée. D'ailleurs un accroissement de longueur ne permettrait qu'un faible gain d'intensité car les 8/10 de la sensibilité du compteur sont limités à une hauteur de 22 mm. en son milieu. Ainsi cette disposition permet d'utiliser au mieux la surface irradiée.

L'épaisseur d'un détecteur est choisie d'après la section efficace de l'élément qui le constitue. Tous nos détecteurs sont « minces » c'est-à-dire qu'un neutron les traversant normalement a une faible probabilité d'être capté. Cette probabilité se confond alors avec les trois expressions suivantes identiques entre elles : $n\sigma$ (nombre d'atomes par centimètre carré multiplié par leur section efficace), $K\delta$ (coefficient d'absorption massique par la densité superficielle), μe (coefficient d'absorption linéaire par l'épaisseur). Les Allemands désignent cette grandeur sans dimension par le terme « wirksame Schichtdicke » que nous traduisons par « densité efficace » (le mot densité est employé ici dans le même sens que la densité optique d'un écran). Un écran mince capte les neutrons proportionnellement à $\rho v \sigma$, ρ étant leur densité dans l'espace et v leur vitesse. Si le détecteur obéit à la loi en $1/v$ il indique la densité spatiale des neutrons quelle que soit leur vitesse. Un détecteur « épais » capterait proportionnellement à ρv, il indiquerait le flux de neutrons par unité de temps.

Détecteurs d'argent. — Ce sont des feuilles métalliques.

a) La série désignée par les lettres $\alpha\beta\gamma\delta$ d'épaisseur 0,055 mm., de densité superficielle 0,0584 g./cm². En adoptant la section efficace 60.10^{-24} cm² autour de laquelle se répartissent les différentes valeurs proposées (2) on calcule une « densité efficace » $K\delta = 0{,}0195$ pour les neutrons d'énergie kT.

b) La série $\lambda\mu\nu\xi$ d'épaisseur 0,20 mm., de densité superficielle 0,206 g./cm², de « densité efficace » $K\delta = 0{,}069$.

Détecteurs de vanadium. — Ils sont préparés avec la technique suivante : de l'oxyde de vanadium V_2O_5 en poudre est mouillé avec une solution alcoolique de gomme laque ou une solution de baume du Canada dans le xylol (la première méthode paraît donner de meilleurs résultats). La pâte ainsi obtenue est versée dans de petites cuves parallélipipédiques de dimensions $22 \times 23 \times 5$ mm³ fabriquées à partir d'une feuille d'aluminium de 0,15 mm. d'épaisseur par pliage sur une forme. Les dépôts une fois secs sont recouverts par des couvercles en aluminium de 0,03 mm. d'épaisseur collés sur les bords de la cuve. Le poids de gomme (ou de baume) incorporé est 5 o/o du poids de V_2O_5. Il suffit pour donner à l'échantillon une robustesse très satisfaisante, lui permettant de subir des chocs sans dommage. Le rôle des noyaux d'hydrogène sur les neutrons est négligeable.

Deux séries ont été utilisées :

a) les détecteurs *abcd* de densité superficielle moyenne en $V_2O_5 = 0{,}264$ g./cm². En admettant que la section efficace du vanadium est 6.10^{-24} cm² la « densité efficace » est $K\delta = 0{,}0105$;

b) les détecteurs *efgh* de densité superficielle en $V_2O_5 = 0{,}462$ g/cm², de densité efficace $K\delta = 0{,}0183$.

Détecteurs de dysprosium. — L'oxyde de dysprosium Dy_2O_3 a été très aimablement fourni au laboratoire par M. Trombe.

Une première *série* (n° 1) de détecteurs numérotés en chiffres arabes avait été préparée autrefois. Ce sont des dépôts, fixés par une gomme, dans des cuves relativement épaisses en aluminium de dimensions extérieures $40 \times 10 \times 5$ mm³ ; elles sont fermées par une feuille de cellophane, qui malheureusement n'empêche pas le dépôt de s'effriter.

Nous avons plus souvent utilisé une *série n° 2* de détecteurs désignés par les lettres MNOP fabriqués par nous sur les dimensions standard avec le procédé suivant : sur une feuille d'aluminium de 15 μ on prépare un dépôt, formé de Dy_2O_3 en poudre humecté d'une solution alcoolique de gomme laque, occupant une surface de dimensions doubles de celle d'un détecteur. Avant séchage complet, on découpe cette surface en quatre rectangles égaux au moyen de ciseaux et on recouvre chaque dépôt encore frais par une autre feuille d'aluminium de même épaisseur percée de nombreux trous ayant 2 mm. de diamètre. La mixture reste ainsi adhérente aux deux feuilles et peut néanmoins sécher en quelques jours complètement; il suffit alors de protéger cette pellicule pesant 1 dg. en l'empaquetant dans des feuilles d'aluminium dont la dernière, un peu plus épaisse (50 μ), forme un cadre suffisamment rigide. L'usage a montré que ces détecteurs n'étaient pas fragiles. Leur densité superficielle moyenne en Dy_2O_3 probablement impur est 20,3 mg./cm², en gomme : 3,6 mg./cm². La section efficace moyenne de capture pour le mélange des isotopes du dysprosium est, d'après les mesures de plusieurs auteurs (10) (11) (38), de l'ordre de $850 \cdot 10^{-24}$ cm². On en déduit une « densité efficace » $K\delta = 0{,}055$. Ainsi que Rietzler (38), nous admettons que la période du dysprosium est 2,3 heures.

Nous avons procédé à une *analyse par méthode radioactive* de cet oxyde de dysprosium en étudiant la courbe de décroissance de son activité après une irradiation de 10 minutes aux neutrons du cyclotron dans la paraffine. Par ces mesures, qui ne visent pas à une haute précision, on peut distinguer facilement au-dessus du mouvement propre trois périodes :

a) une activité de longue période (minimum plusieurs dizaines de jours) qui pourrait être due en partie à un Terbium 70 jours ;

b) une période d'une trentaine d'heures, sûrement attribuable à ^{166}Holmium 30 heures, d'activité à l'origine 5,5 impulsions/minute ;

c) la période du ^{165}Dysprosium 2,3 heures, d'activité à l'origine 8 400 impulsions/minute et même au delà.

La figure 1 donne la courbe de décroissance en coordonnées semi-logarithmiques après soustraction du mouvement propre et des longues périodes. Nous avons trouvé dans la bibliographie les données qui permettent une évaluation de la proportion d'Holmium dans Dy.

Le rapport des activités à l'origine est $6{,}5 . 10^{-4}$, celui des vies moyennes $\frac{30}{2{,}3}$, donc en admettant le même pouvoir pénétrant pour les deux rayonnements β, le rapport des nombres d'atomes radioactifs formés est $8{,}5 . 10^{-3}$. Ce dernier est égal au rapport des concentrations multiplié par le rapport des sections efficaces. Celle de l'Holmium est d'après Rietzler (10) 47 (en unités 10^{-24} cm^2), celle du

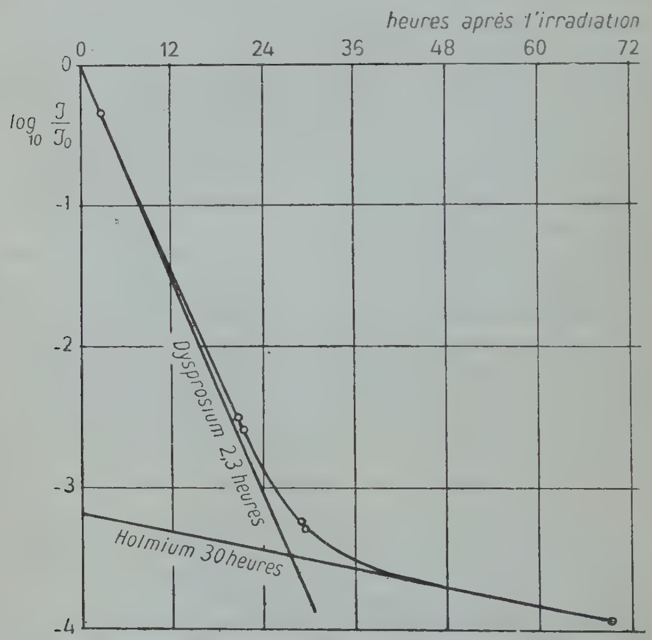


Fig. 1. — Analyse de la courbe de décroissance des détecteurs de dysprosium.

dysprosium (pour l'activité de 2,3 heures et répartie entre la totalité des isotopes) est 250 d'après Lise Meitner (11), 272 d'après Houtermans (12). On en conclut que la proportion d'Holmium est 5 o/o. La figure 1 montre que cette impureté ne modifie pratiquement pas la période apparente du dysprosium jusqu'à la réduction au 1/100 de son activité.

Les mesures au compteur. — Nous n'ouvrirons pas un chapitre spécial sur ce sujet maintenant trop classique. Qu'il nous suffise de donner les quelques précisions suivantes : les compteurs sont du type couramment employé au laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège

de France, à coque en duralumin de 1/10 mm. d'épaisseur sur une longueur de 4 cm. Ils contiennent un mélange d'argon et d'acétone. Nous avons construit un amplificateur suivant un schéma donné par M. Berthelot dans sa Thèse (Paris, 1943), fig. 17, p. 54. Il actionne un numérateur de faible inertie dû au même auteur (fig. 15, p. 53 de sa Thèse), qui permet de compter sans pertes notables jusqu'à 3 000 impulsions par minute.

Deux causes d'erreur se présentent dans la numération des impulsions : les pertes aux cadences élevées et la variation de rendement de l'installation causée soit par un changement de compteur, soit par les fluctuations d'un même compteur, soit par les fluctuations des propriétés de l'amplificateur. Les pertes peuvent être mesurées en étudiant la décroissance d'un élément radioactif à période pure bien étalonnée (^{128}I 25,00 minutes, ^{52}V 3,74 minutes). La courbe représentant le logarithme de l'activité en fonction du temps se confond avec une droite de pente prévue pour les faibles activités et s'en écarte progressivement aux fortes activités. Cette expérience de contrôle permet soit de vérifier l'absence de pertes dans les conditions d'utilisation, soit d'étalonner les pertes en vue de les corriger (nous n'avons pas toujours eu à notre disposition un numérateur rapide). Les fluctuations de rendement sont connues grâce à une source radioactive étalon. Le modèle utilisé au laboratoire est un dépôt d'urane encastré dans la paroi intérieure d'un cylindre en laiton qui peut s'enfiler sur le compteur. Un jeu de plusieurs étalons d'intensités différentes permet aussi un contrôle rapide des pertes en s'assurant que leur rapport n'a pas varié. Dans ce but nous en comparons deux : l'un donnant environ 360 impulsions par minute, l'autre 3 000. Toutes nos mesures au compteur sont corrigées, s'il y a lieu, des variations de rendement et des pertes. Ces précautions sont signalées ici une fois pour toutes et ne sont plus indiquées dans le texte à l'occasion de chaque expérience.

Les mesures au compteur sont généralement relatives, c'est-à-dire qu'elles visent à connaître seulement un rapport d'intensités neutroniques, par le rapport de leurs efficacités sur le détecteur. Celles-ci sont alors définies par les nombres d'impulsions obtenus dans des conditions arbitraires, mais invariables pendant la série d'expériences. Nous les désignons par le terme « activation ». Celui d'activité désignera la fréquence des impulsions par minute à un moment quelconque [1]. Avec les détecteurs de courte période (argent-vana-

[1] Sur le sujet de nos conventions de termes signalons que l'« irradiation » désignera l'action des neutrons sur le détecteur et que l' « exposition » désignera l'action du rayonnement radioactif acquis sur l'appareil de mesure : compteur ou chambre d'ionisation.

dium) l'activation sera définie de telle sorte qu'elle soit peu inférieure au nombre maximum d'impulsions qu'il est possible d'enregistrer : ce maximum serait obtenu avec une irradiation très longue suivie, après le temps minimum nécessaire aux manipulations, d'une exposition très longue. En pratique on n'a guère intérêt à prolonger irradiation et exposition au delà de trois périodes.

CHAPITRE II

Etude de la chambre d'ionisation.

1. Description. — Elle est remplie d'argon sous une pression de 3 kg./cm². Sa coupe est représentée figure 2. C'est un cylindre en cuivre de 96 mm. de diamètre intérieur, dont les bases sont formées par deux disques épais en laiton, distants de 10 cm. ; le disque inférieur est percé d'un orifice circulaire de 60 mm. de diamètre, fermé par une feuille d'aluminium de 0,1 mm. d'épaisseur, à travers laquelle peuvent pénétrer les rayons β. Elle est maintenue par un autre disque, pareillement évidé, vissé au moyen de six goujons. L'étanchéité est assurée par un joint de caoutchouc. Plusieurs essais ont montré que la feuille d'aluminium résistait jusqu'à une pression de 4 kg./cm². La source radioactive est placée en dessous, à distance réglable, dans une boîte servant de socle à l'appareil.

Le disque supérieur est percé d'un orifice en forme d'entonnoir très évasé (afin de réduire le coefficient d'influence), à travers lequel passe l'électrode collectrice : une tige de 2 mm. de diamètre, terminée par une boule de 5 mm. de diamètre. La tige est fixée au centre d'un disque d'ébonite, par l'intermédiaire d'un anneau de garde et d'un bouchon d'ambre. Toutes ces pièces sont picéinées et s'appuient l'une sur l'autre par des épaulements, pour résister à la pression ; l'ensemble est solidement fixé sur le disque de laiton. La résistance électrique entre l'anneau de garde et l'électrode collectrice est au moins 10^{16} ohms. Une tubulure fermée par un robinet à pointeau permet le remplissage de la chambre, dont le volume intérieur est de 800 cm³.

2. Détermination des capacités électrostatiques. — La chambre est associée à un électromètre à fil de type Pohl, placé directement au-dessus d'elle. La cage de l'électromètre se raccorde avec l'anneau de garde, tandis que son fil forme avec l'électrode collectrice un unique conducteur isolé, soustrait à toute influence parasite. Le contact est assuré par un petit godet rempli de mercure, dans lequel

plonge une courte tige en fer reliée au fil de l'électromètre [1]. La capacité de l'installation est ainsi réduite au minimum. Cette capacité C se compose des coefficients d'influence entre le conducteur

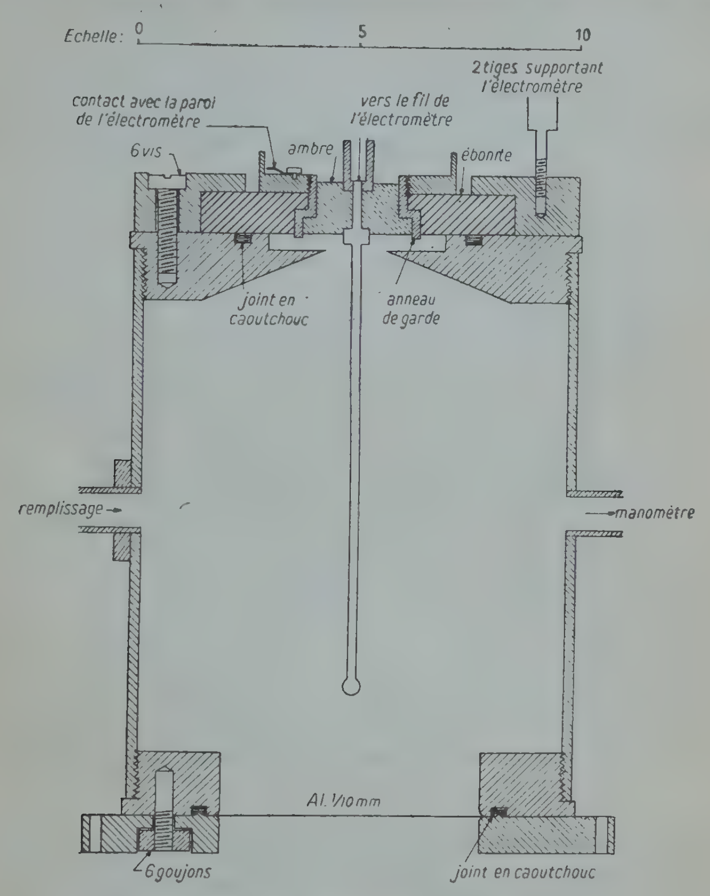


Fig. 2. — Coupe de la chambre d'ionisation.

central isolé d'une part et, d'autre part, la paroi de la chambre d'ionisation (C_i), l'anneau de garde (C_a), l'électromètre (parois et couteaux) :

[1] La mise au sol de ce conducteur isolé est obtenue par une petite tige mue par une commande souple (déclencheur photographique). Cette tige vient au contact de la paroi extérieure du godet de mercure. Pour éviter l'effet des forces électromotrices de contact, nous avons recouvert l'une et l'autre pièces d'une feuille d'aluminium.

(C_e). Par plusieurs méthodes nous avons comparé ces grandeurs à une capacité-étalon de valeur $\Gamma = 30$ cm.

1° *Méthodes purement électrostatiques. Mesure de la capacité totale C.* — Dans l'état d'utilisation normale de l'appareil, l'électrode isolée n'est pas accessible. Nous avons pu tourner cette difficulté par le procédé suivant : l'électromètre (dont les couteaux sont sous tension) et la chambre étant séparés, leurs électrodes isolées sont chargées à environ 60 volts par rapport à leurs parois reliées au sol. Puis l'appareil est remonté et le potentiel commun V est mesuré par la

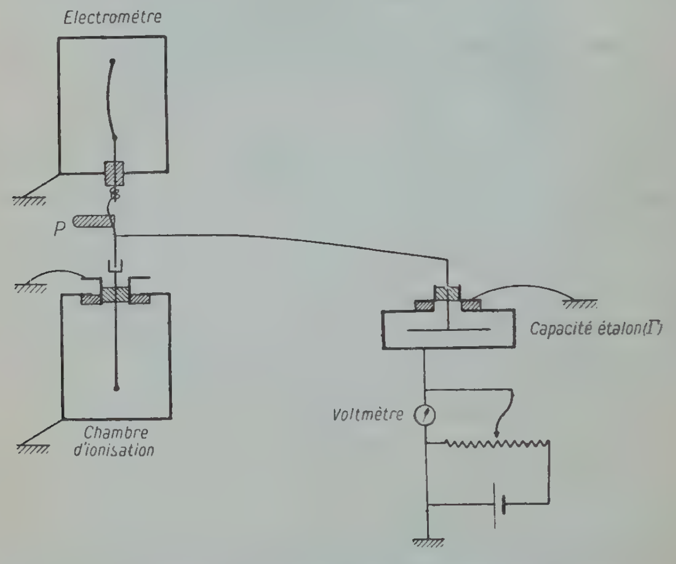


Fig. 3. — Schéma du dispositif pour la mesure de la capacité de la chambre.

déviation du fil de l'électromètre (celui-ci a été préalablement étalonné et, pour éviter des variations dans les conditions mécaniques, il est dans l'état de tension maximum permise par le dispositif de réglage). L'appareil est démonté de nouveau et les électrodes isolées sont reliées l'une et l'autre à l'armature interne du condensateur-étalon initialement déchargé (fig. 3). Le fil de liaison est guidé par une petite potence P en picéine, soudée à lui. Enfin, le potentiel du conducteur ainsi formé, dont fait partie l'électromètre, est ramené à zéro par une variation convenable v du potentiel de l'armature externe. La charge initiale CV s'est entièrement transportée par influence dans le conducteur-étalon ; elle vaut donc Γv. La valeur de C tirée de cette série d'expériences est 5,00 cm.

D'autres mesures ont été faites sur l'appareil légèrement modifié : l'électromètre et la chambre séparés par un intervalle de 2,5 cm., à travers lequel on peut atteindre les électrodes isolées, celles-ci réunies par un fil fin. La capacité (soit C′) en est augmentée d'une quantité inférieure aux erreurs d'expérience. En effet elle a été mesurée de deux manières :

a) par la méthode précédemment décrite, consistant à lui communiquer une charge C′V et à faire passer une charge par influence dans l'armature interne du condensateur-étalon ; le résultat fut $C' = 5{,}04$ cm. ;

b) Par des méthodes d'égalisation de potentiel entre C′ et la capacité Γ′ du condensateur-étalon muni d'un fil de liaison. Dans l'état initial, l'une d'elles est seule chargée. Une fois mises en contact elles se répartissent cette charge et, de la variation de potentiel on peut déduire le rapport des capacités. Mais la disproportion entre C′ et Γ′ rend la méthode peu sensible. Nous avons augmenté la précision par des échanges répétés de charges électriques selon l'un des deux procédés suivants :

α) La capacité C′, initialement au potentiel zéro, est mise en contact un court instant avec la capacité Γ′ (6 fois plus grande) chargée au potentiel V. Elle est ensuite déchargée et mise de nouveau en contact avec Γ′, et ainsi de suite. Les potentiels successifs d'égalisation sont :

$$V_1 = V\frac{\Gamma'}{C'+\Gamma'} \qquad V_2 = V\left(\frac{\Gamma'}{C'+\Gamma'}\right)^2 \ldots \qquad V_n = V\left(\frac{\Gamma'}{C'+\Gamma'}\right)^n \ldots$$

La précision sur $\log\frac{\Gamma'}{C'+\Gamma'} = \frac{1}{n}\log\frac{V_n}{V}$ est croissante avec n, du moins pour les premiers termes. En pratique, la mesure est faite après la 5ᵉ ou la 6ᵉ touche. V_n est alors environ moitié de V. Nous avons vérifié que les valeurs successives de V_n (connues par l'électromètre) sont en progression géométrique. Des mesures d'étalonnage permettent de tenir compte de la capacité du fil de liaison et du coefficient d'influence entre l'électrode isolée du condensateur-étalon et son anneau de garde. Nous en avons déduit pour la capacité de référence Γ′ la valeur 37,9 cm.

β) La capacité Γ′ est initialement au potentiel zéro. Elle est mise en contact n fois successivement avec la capacité C′, préalablement chargée chaque fois au potentiel V. Les potentiels successifs d'égalisation sont :

$$V - V\left(\frac{\Gamma'}{C'+\Gamma'}\right), \qquad V - V\left(\frac{\Gamma'}{C'+\Gamma'}\right)^2, \ldots \qquad V - V\left(\frac{\Gamma'}{C'+\Gamma'}\right)^n, \ldots$$

Du potentiel final on peut encore déduire $\frac{\Gamma'}{C'}$. Ces deux séries d'expériences ont donné $C' = 4,96$ cm.

On peut donc dire que les valeurs de C' et de C se confondent à la précision des mesures, limitée principalement par les erreurs sur les potentiels lus sur la graduation de l'électromètre. La valeur commune est 5,00 cm.

Mesure de la capacité de l'électromètre C_e (la chambre étant enlevée).

Basée sur le même principe que la précédente, elle a fourni $C_e = 2.15$ cm.

Mesure de la capacité de la chambre d'ionisation. — Nous avons pu employer ici la méthode classique de zéro : l'électrode isolée de la chambre est réunie à celle du condensateur-étalon et au fil de l'électromètre. Au moyen d'un dispositif potentiométrique, on applique simultanément de brusques variations de potentiel de signes contraires aux armatures extérieures du condensateur-étalon et de la chambre. On effectue le réglage de telle sorte que le potentiel de l'électrode isolée n'en soit pas modifié : le fil de l'électromètre reste au zéro. Le rapport des coefficients d'influence de ces armatures est alors égal au rapport des variations de potentiel connues par des résistances-étalon. Cette méthode appliquée à la chambre a donné :

a) l'anneau de garde étant au sol : $C_i = 1,42$ cm. ;

b) l'anneau de garde étant relié à la paroi : $C_i + C_a = 2,69$ cm.

2° *Méthodes utilisant le courant d'ionisation produit par une source radioactive étalon dans une position déterminée.* — Elles consistent à mesurer ce même courant par trois méthodes différentes :

a) Par une méthode de compensation utilisant le condensateur-étalon de capacité $\Gamma = 30$ cm. L'électromètre et la chambre sont séparés, leurs électrodes isolées sont reliées entre elles ainsi qu'à l'armature intérieure du condensateur-étalon selon le schéma de la figure 3. Les charges apportées par le courant d'ionisation pendant un temps T sont compensées par une variation V du potentiel de l'armature extérieure, l'intensité est donc $\Gamma V/T$.

b) Par une deuxième méthode de compensation, qui utilise le coefficient d'influence C_i entre l'électrode isolée et la paroi de la chambre elle-même (fig. 4) : le fil de l'électromètre est maintenu au zéro par une variation U du potentiel de la paroi de la chambre, qui compense l'apport des charges collectées pendant un temps τ, le courant s'exprime par $C_i U/\tau$. Comme le montre l'étude des pertes (cf. paragraphe III et notamment la figure 5), cette variation d'une vingtaine de volts au plus, subie par le potentiel de la chambre qui est de 400 volts au moins, n'a aucune influence décelable sur le courant recueilli. La variation du potentiel de la chambre est obtenue

par un dispositif potentiométrique placé en série avec les batteries de polarisation.

Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter aucun organe supplémentaire et d'être utilisable avec l'appareil normalement monté comme nous l'avons décrit. Elle a été employée dans plusieurs autres expériences.

c) Par la vitesse de déviation du fil. Le courant produit en

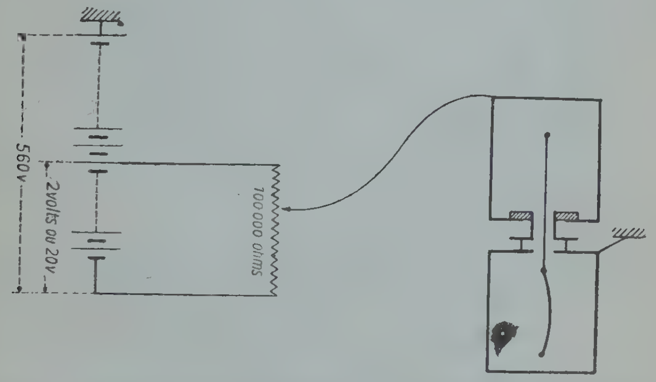


Fig. 4. — Schéma de la méthode de compensation par variation du potentiel de la chambre.

t secondes une élévation v du potentiel de l'électrode isolée connue par l'étalonnage de l'électromètre, l'intensité est C_v/t.

En égalant les expressions de l'intensité on déduit C_i des expériences (*a*) et (*b*) et C des expériences (*a*) et (*c*). Les résultats sont : $C = 5{,}02$ cm. et $C_i = 1{,}44$ cm., en accord, à la précision des expériences, avec les mesures décrites dans le paragraphe 1er. Les valeurs adoptées dans l'ensemble sont :

$$C = 5{,}00 \text{ cm.}$$
$$C = 1{,}43 \text{ cm.}$$

3. Etude des pertes par recombinaison d'ions. — Dans des conditions déterminées d'irradiation, le courant recueilli dans une chambre d'ionisation croît en fonction du potentiel appliqué V et tend vers une limite $\mathfrak{J}_0$ qui correspond à la capture de tous les ions produits (nous supposons toutefois que les potentiels restent faibles par rapport au potentiel explosif). Le défaut de saturation peut s'exprimer par la fraction d'intensité perdue $\delta = (\mathfrak{J}_0 - \mathfrak{J})/\mathfrak{J}_0$. Il décroît avec V et croît avec $\mathfrak{J}_0$. J. Surugue (13) a constaté que δ pouvait être représenté dans un large domaine par l'expression $\delta = A/V$ et que le coefficient A, évidemment décroissant avec $\mathfrak{J}_0$, tend vers une limite finie

lorsque $\mathfrak{I}_0$ tend vers zéro. Nous avons retrouvé nous-mêmes ces résultats. Ainsi le graphique de la figure 5, relatif à la source de rayons γ donnant un $\mathfrak{I}_0$ voisin de 0,007 u. e. s., montre que $\mathfrak{I}$ est fonction linéaire de 1/V entre 80 et 430 volts. Nous avons fait de nombreuses mesures de la grandeur A à différentes intensités, jusqu'au mouvement propre ($2 \cdot 10^{-5}$ u. e. s.). Sa valeur limite inférieure est 4 volts.

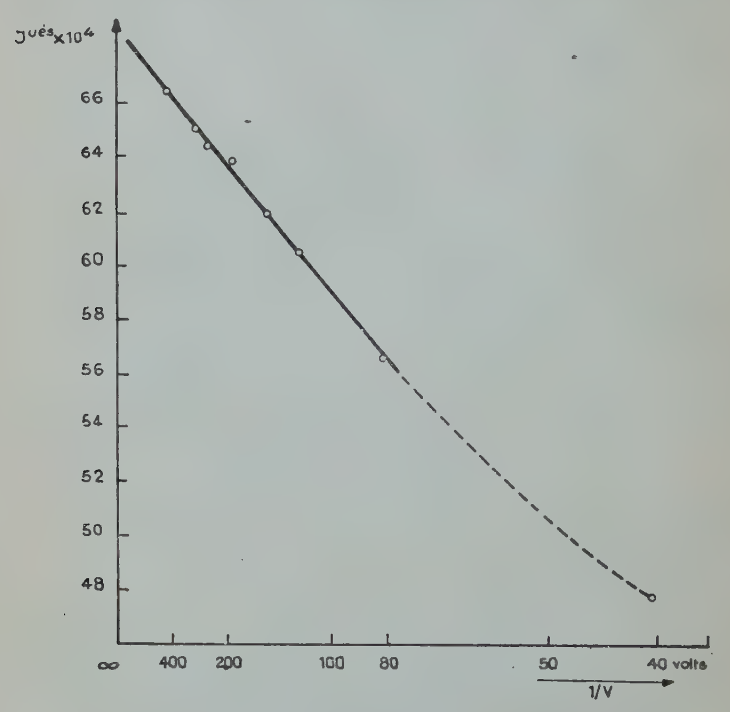


Fig. 5. — Variation du courant recueilli dans la chambre en fonction du potentiel appliqué (source étalon).

Elle est pratiquement atteinte pour une intensité de 10^{-3} u. e. s. à condition que le rayonnement agisse assez uniformément sur le gaz de la chambre.

Une exploration complète des propriétés de la chambre résidant dans les variations de δ en fonction des deux paramètres V et $\mathfrak{I}_0$ a été faite par l'étude de la décroissance de l'iode radioactif ^{128}I. Les mesures de l'intensité recueillie sont faites par roulement avec quatre tensions différentes : 395, 196, 82 et 41 volts, tandis que $\mathfrak{I}_0$ varie en fonction du temps suivant une loi exponentielle exactement connue, grâce à l'étalonnage précis de Hull et Seelig (14), qui attribue

à l'iode 128 la période $24,99 \pm 0,02$ minutes. Comme nous l'indiquerons dans la deuxième partie, nous avons retrouvé nous-mêmes ce résultat avec une précision moindre.

La source radioactive est obtenue en irradiant IC_2H_5 par les neutrons ralentis dans la paraffine issus du cyclotron du laboratoire de M. Joliot au Collège de France. $^{128}I^*$ est extrait par une solution de SH_2. Ensuite il est précipité à l'état de I_2Pd, ce qui le débarrasse des traces de brome (15), dont l'un des isotopes radioactif de période 18 minutes serait particulièrement gênant. La seule impureté radioactive qui puisse être décelée est une trace de ^{126}I de période 14 jours, dont l'activité initiale est, après une irradiation de 1 heure, 400 000 fois plus faible que celle de ^{128}I. Ce faible terme correctif a été retranché du courant mesuré, au même titre que le mouvement propre (qui lui est d'ailleurs plusieurs fois supérieur).

L'intensité $\mathfrak{I}$ ainsi calculée est corrigée de la décroissance de l'iode, c'est-à-dire qu'on forme la quantité $Y = \log_{10} \mathfrak{I} + \frac{t}{25,00} \log_{10} 2$ (t étant le temps moyen de chaque mesure, compté en minutes à partir d'une origine quelconque). A une constante près, Y n'est autre que $\log \frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_0}$ ($\mathfrak{I}_0$ courant maximum qui pourrait être obtenu moyennant une tension assez élevée). En effet $\mathfrak{I}_0$ décroît exponentiellement avec la période de 25 minutes et le logarithme de son inverse varie comme le deuxième terme de Y.

On obtient ainsi (fig. 6) un réseau de courbes représentant Y en fonction du temps, c'est-à-dire du logarithme de $\mathfrak{I}_0$, pour les différentes tensions de polarisation V choisies. On peut extrapoler au moyen de la loi en $1/v$ pour déterminer la droite horizontale $Y = Y_0$ qui correspondrait à une tension infinie. Enfin, la quantité envisagée plus haut, $\delta = (\mathfrak{I}_0 - \mathfrak{I})/\mathfrak{I}_0$, se déduirait facilement de $Y_0 - Y$ et, si elle peut être considérée comme un infiniment petit, elle est équivalente à $\frac{1}{0,434}(Y_0 - Y)$.

Cette étude a été faite pour un dépôt d'iode de 6 cm. de diamètre, placé sous la chambre à 14 cm. de sa partie inférieure. Dans ces conditions, la fenêtre de la chambre reçoit un rayonnement de densité à peu près uniforme. Les mêmes mesures ont été faites avec un dépôt de 2,2 mm. de diamètre, placé à 2 cm. de la chambre. Cette source plus fine, placée plus près, envoie dans la chambre un rayonnement localement plus concentré. On prévoit donc des pertes par recombinaison plus importantes pour une même intensité $\mathfrak{I}_0$. L'augmentation constatée est de l'ordre de 20 o/o.

L'utilisation pratique de la chambre ayant lieu entre ces deux cas limite, il sera possible de tenir compte de cette cause d'erreur et d'apporter une correction souvent assez précise. Cependant elle peut

dépendre encore de la nature du rayonnement et de son énergie. A ce sujet on peut attendre que les rayons β et γ auront pratiquement les mêmes effets (la chambre n'est d'ailleurs pas faite pour recevoir des rayonnements corpusculaires lourds). C'est ce que nous avons vérifié avec une source de radium de 8 microgrammes, n'émettant que des rayons γ, placée dans deux positions différentes. Les courbes de saturation obtenues se confondent avec celles de l'iode radioactif β, placé dans les mêmes positions et produisant les mêmes courants.

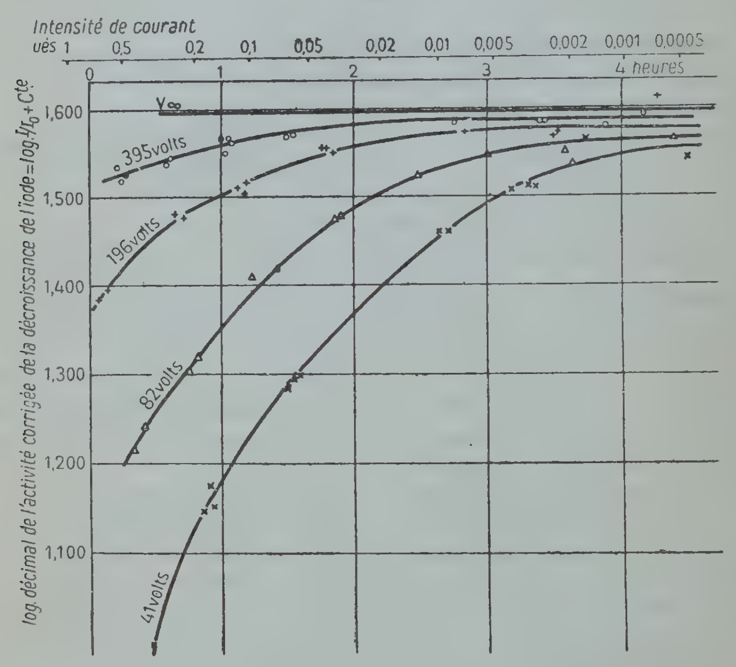


Fig. 6. — Pertes de la chambre d'ionisation.

Enfin, on verra plus loin que cet étalonnage des pertes a été mis à profit dans la mesure de la période du vanadium, où il a donné des résultats cohérents. En pratique, avec une tension de 400 volts les pertes peuvent être négligées pour les intensités inférieures à 0,02 u. e. s. Le mouvement propre est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ u. e. s.

CHAPITRE III

Chambre à fluorure de bore

En vue de la détection des neutrons par la réaction $n\alpha$ on a utilisé des chambres d'ionisation tapissée entièrement de bore ou de lithium, ou bien contenant du bore à l'état de combinaison gazeuse BF_3. C'est cette deuxième solution que nous avons adoptée.

Description (fig. 7). — C'est un cylindre en duralumin dont les parois ont 1 mm. Il est fermé par un bouchon de plexiglass ceint d'un anneau de garde et traversé par une pièce creuse portant l'électrode collectrice. Celle-ci est une tige d'acier terminée par une boule. L'anneau de garde, aussi large que possible afin de diminuer la capacité électrostatique, est isolé des parois par des bagues en plexiglass. De la picéine assure l'étanchéité du montage. Par l'intermédiaire d'un manchon d'ébonite démontable, la chambre est fixée à un support cylindrique en laiton, lui-même vissé dans le blindage de l'amplificateur. De plus un cylindre de cadmium coaxial entoure généralement la chambre qui est destinée à recevoir le rayonnement de neutrons dans la direction de son axe. Sa capacité est 69 cm³.

Remplissage. — Le fluorure de bore a été préparé au laboratoire de M. le Doyen Damiens de la Faculté de Pharmacie de Paris par M. Neudorffer. Je remercie ici l'un et l'autre de leur obligeance. L'appareil en verre qui nous a servi à en remplir la chambre est représenté figure 8. Le détail du raccord picéiné entre le tube de verre et la pièce centrale de la chambre est indiqué sur la coupe de la figure 7. Après avoir fait le vide dans l'installation on ouvre le robinet R_2 et on condense un peu de gaz dans l'ampoule en la refroidissant à l'air liquide. Puis on la laisse revenir à température ordinaire après avoir fermé R_2 et on suit l'accroissement de pression du gaz par le tube barométrique ; au moment où elle atteint la pression atmosphérique on ferme R_3 et on scelle.

Capacité électrostatique. — Le coefficient d'influence entre l'électrode centrale et la paroi, y compris l'anneau de garde, a été comparé à la capacité d'un condensateur au mica, qui avait été lui-même étalonné. Nous avons utilisé la méthode de zéro classique qui nous a déjà servi pour mesurer la capacité de la chambre d'ionisation (Chap. II). Elle nous a donné 4,7 cm.

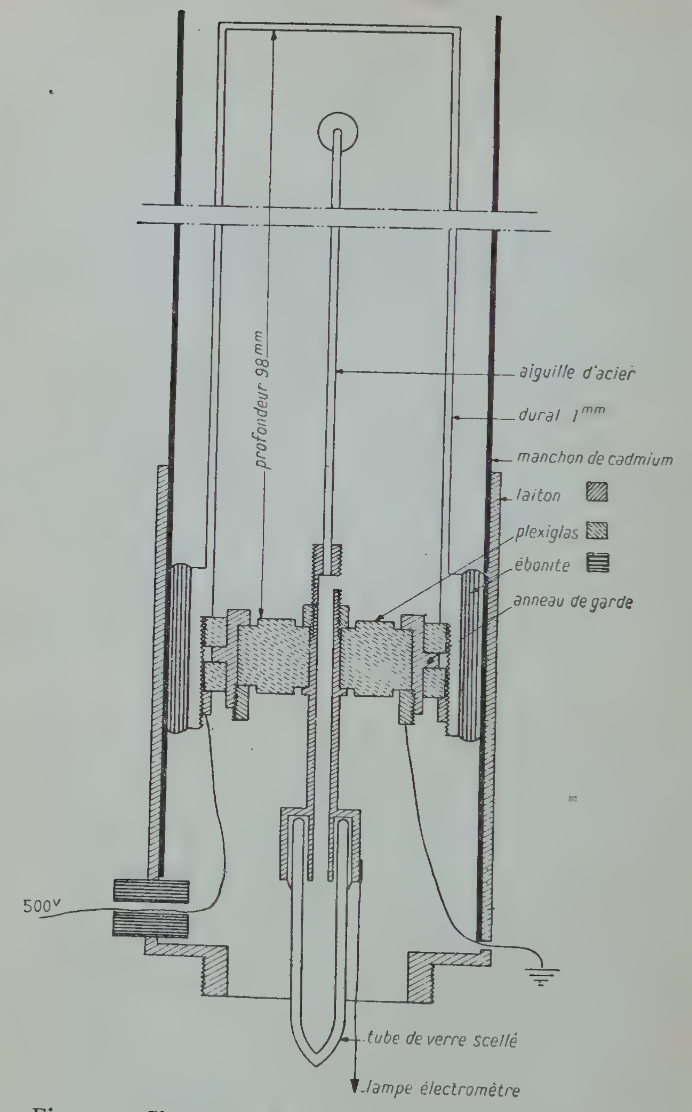


Fig. 7. — Chambre à fluorure de bore (grandeur égale).

Amplificateur. — Nous avons utilisé le premier étage de l'amplificateur proportionnel en service au laboratoire qui comprend une Al_2 comme lampe électromètre et deux EF_6 comme amplificatrice. La paroi de la chambre est portée à une tension positive de l'ordre de

500 volts. La grille de la lampe électromètre, reliée à l'électrode collectrice de la chambre est « flottante ». Les impulsions négatives qui proviennent de cet amplificateur sont observées à l'oscillographe cathodique. Elles sont aussi dirigées vers le numérateur rapide (modèle de M. Berthelot) déjà décrit, par l'intermédiaire d'un nouvel amplificateur : une 6C6 les rend positives, elles agissent alors sur la grille, polarisée négativement, d'une lampe de puissance (6L6) qui alimente l'électroaimant du numérateur. La première lampe est

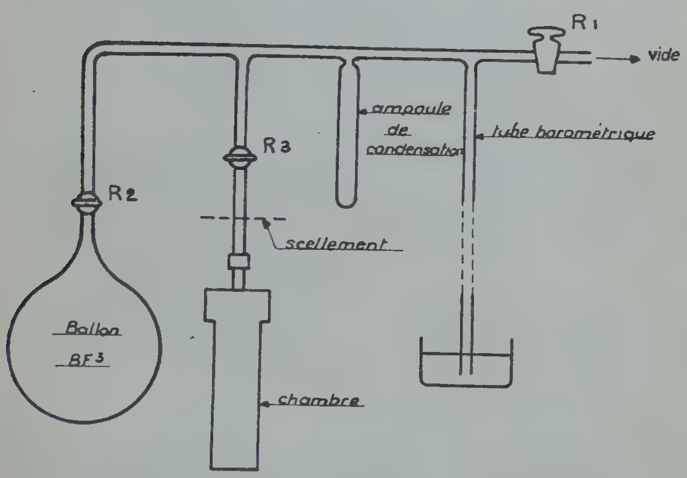


Fig. 8. — Appareil pour le remplissage de la chambre à BF^3.

précédée d'une liaison capacité-résistance de 2 000 cm.-300 000 ohms dont la constante de temps ($0,6 . 10^{-3}$ sec.) est juste suffisante pour que le numérateur soit actionné. Les variations de potentiel plus lentes ne sont pas transmises. Par ce moyen, le deuxième amplificateur fait aisément la discrimination des impulsions dues aux rayons α, même au milieu d'un bruit de fond qui ne permettrait pas de les distinguer à l'oscillographe. Enfin le minimum d'amplitude enregistré est défini par la polarisation de la 6L6 (de l'ordre — 60 v).

DEUXIÈME PARTIE

DÉTERMINATION DE QUELQUES CONSTANTES RELATIVES AU VANADIUM RADIOACTIF ^{52}V

CHAPITRE PREMIER

Mesure de la période.

La période de ^{52}V avait été déterminée par deux auteurs. D'une part, Fermi et ses collaborateurs (9) mirent en évidence sa formation par la réaction $^{51}V(n, \gamma)^{52}V$ et lui attribuèrent la période 3,75 minutes. Plus récemment H. Walke (16) étudia des échantillons de ce radioélément provenant de cette réaction et de plusieurs autres processus nucléaires. Il conclut à une période de $3{,}9 \pm 0{,}1$ minute, valeur adoptée par les Tables de Constantes. Enfin, à la suite de nos propres expériences, nous avons publié (17) le résultat : $3{,}74 \pm 0{,}01$ minutes.

Le radiovanadium est obtenu au cyclotron par la réaction $^{51}V(n, \gamma)^{52}V$ en exposant aux neutrons thermiques l'oxyde V_2O_5. *Les différents échantillons* ont trois provenances différentes : 1° un produit pur en poudre de la maison Rhône-Poulenc ; 2° un culot de V_2O_5 cristallisé par fusion dans un creuset, dû à l'obligeance de M. Gain ; 3,8 g. de poudre qui ont été purifiés par M. Morette (18) à l'état de métavanadate d'ammonium (19) : ce sel subit alternativement des dissolutions dans l'eau et des cristallisations sous l'effet du chlorure d'ammonium. Il est ensuite décomposé par la chaleur en V_2O_5. « Les impuretés que renfermaient les produits initiaux n'étaient plus décelables dans le vanadate » (18).

L'*irradiation* est aussi brève que possible, quelques minutes, afin de réduire l'importance des faibles activités de plus longues périodes, dues à ^{50}V (période 3,7 heures) produit par la réaction $^{51}V(n, 2n)^{50}V$, et éventuellement aux impuretés. Dans le cas de l'échantillon n° 3, particulièrement pur, ces activités parasites sont totalement inobservables.

Mesures. — L'étude de la décroissance est faite au moyen de la chambre d'ionisation. Le courant est connu :

a) soit par la vitesse de la déviation du fil de l'électromètre : dans certains cas, nous mesurons le temps de collection d'une charge

constante, dans d'autres cas, la charge collectée pendant une durée constante, la graduation de l'électromètre étant étalonnée ;

b) soit par la méthode de zéro décrite dans la première partie cf. chapitre II, Partie 2, 2°, Méthodes utilisant le courant d'ionisa-(tion, paragraphe *b*), consistant à compenser la charge collectée par une variation du potentiel de la chambre, constante pour une série de mesures. Etant donnée la variation considérable de l'intensité mesurée au cours d'une même décroissance (de 2.10^{-1} u. e. s. à 2.10^{-5} u. e. s.), il est nécessaire d'adopter plusieurs sensibilités. Leur rapport a été soigneusement établi et aucune discontinuité n'est observable sur la représentation graphique lors du changement de sensibilité. Les charges collectées sont corrigées du mouvement propre et éventuellement des activités de longues périodes. On en déduit les valeurs de l'intensité en tenant compte de la décroissance pendant la durée d'une seule mesure. Dans la majorité des cas, il suffit pour cela d'admettre que l'activité moyenne se confond avec l'activité instantanée au temps moyen de la mesure. En effet entre o et t, la fonction $e^{-\lambda t}$ admet comme valeur moyenne $\frac{1 - e^{-\lambda t}}{t}$ et la valeur au temps moyen est $e^{-\lambda \frac{t}{2}}$. Le rapport de ces deux expressions est : $\rho = \operatorname{sh} \frac{\lambda t}{2} \Big/ \frac{\lambda t}{2} = 1 + \frac{\lambda^2 t^2}{24} + \ldots$ Le second terme du développement reste inférieur à 1/100 tant que λt est inférieur à 1/2 ou $t < 0,7$ période ; il est exceptionnel que cette durée (2,7 minutes dans le cas du vanadium) soit dépassée, et, en pareil cas, on peut introduire une correction dans laquelle l'incertitude sur la période est sans importance.

Comme pour l'étalonnage des pertes au moyen de l'iode ^{128}I (cf. 1re partie), nous avons adopté une représentation particulièrement sensible au voisinage de la période supposée 3,90 minutes, qui nous permet ici une détermination graphique très précise de la période vraie : nous portons en abscisses le temps t de la mesure et en ordonnées $\log_{10} \frac{\mathcal{I}}{e^{-\lambda_0 t}} = \log_{10} \mathcal{I} + \frac{t(\text{min})}{3,90} \log_{10} 2$ (λ_0 étant la constante radioactive correspondant à la période 3,90 minutes). La variation exponentielle de $\mathcal{I}$ se traduit encore par une droite. Celle-ci devrait être horizontale si la période était 3,90 minutes. On constate au contraire (comme le montre la figure 9 traduisant l'expérience faite sur l'échantillon n° 3) que les points s'alignent sur une droite correspondant approximativement à la période 3,75 minutes donnée par Fermi. L'écart existant pour les premiers points est dû aux pertes, plus sensibles aux intensités élevées. L'étalonnage de ces pertes déduit des expériences sur ^{128}I et représenté figure 6 permet une correction graphique, après laquelle l'alignement est très satisfaisant ; la varia-

tion linéaire du logarithme de l'intensité est vérifiée sur un intervalle de 13 périodes, soit un rapport 10 000 entre les intensités extrêmes. Les fluctuations sont de l'ordre de 0,04 dans l'échelle des logarithmes décimaux, soit 1 o/o d'erreur pour une mesure individuelle.

Il est intéressant de remarquer que si l'on néglige la correction des pertes, le début de la courbe est pratiquement rectiligne sur un intervalle de 20 minutes (environ 5 périodes), avec une pente trop faible correspondant à une période apparente supérieure à 3,8 minutes. Il y a là une explication vraisemblable des résultats de H. Walke (16) compris entre 3,8 et 4,0 minutes. En effet les mesures publiées par cet auteur s'étendent sur une dizaine de minutes seulement.

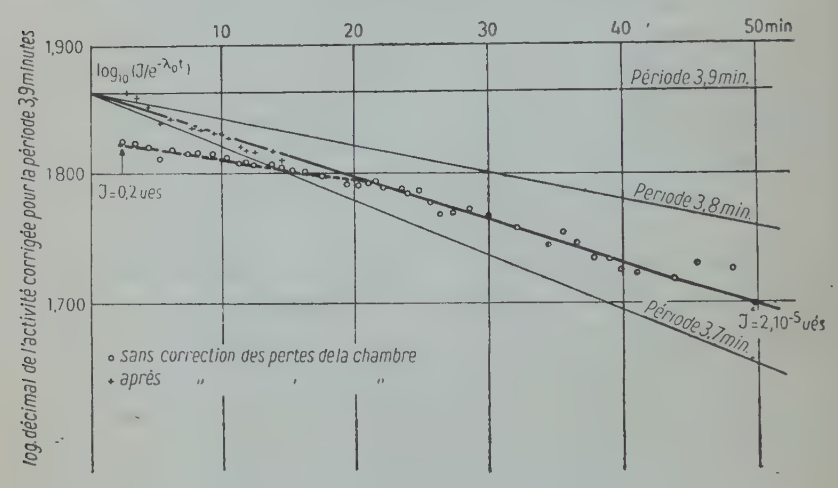


Fig. 9. — Décroissance de ^{52}V
(l'intensité $\mathcal{J}$ est exprimée en unités arbitraires).

Enfin, il est extrêmement improbable que notre détermination soit faussée par une impureté, et encore cette erreur ne peut-elle être que très faible. En effet, la pureté nous est garantie, non seulement par l'analyse chimique, mais par le critère physique de la rectitude de la courbe de décroissance en logarithmes. Toute période parasite se trahirait par une concavité tournée vers le haut, à moins d'être voisine de celle du vanadium ; et si cette condition est réalisée, son activité doit être élevée pour avoir un effet appréciable. Pour fixer les idées, supposons une impureté dont l'activité est 10 o/o de celle du vanadium (hypothèse déjà très invraisemblable dans un échantillon où les impuretés ne sont pas décelables chimiquement). Sur le graphique de la figure 9, on peut estimer que la flèche de la courbe est inférieure à 0,01 en logarithmes népériens. On en déduit que la

période parasite ne pourrait différer de celle du vanadium de plus de 10 o/o et l'erreur entraînée dans la mesure de celle-ci serait inférieure à 1 o/o.

Résultats. — Les différentes expériences, de précisions inégales, ont fourni par détermination graphique les valeurs suivantes de la période en minutes :

Echantillon	1.	Mesure à temps constant		: 3,700	3,751
—	—	—	à charge constante	: 3,756	3,766
—	2	—	— —	: 3,741	
–	3	—	— —	: 3,722	3,745

La dernière expérience est la plus précise. En faisant une moyenne pondérée nous obtenons 3,740 et un calcul d'erreur, conduit selon la méthode expliquée au chapitre suivant, page 32, nous donne une erreur moyenne quadratique de 0,007 minutes. En conséquence nous attribuons au vanadium ^{52}V la période $3,74 \pm 0,01$ minutes.

Nota. — I. Nous avons obtenu un contrôle de nos expériences en mesurant suivant la même méthode et avec une précision comparable la période de l'iode radioactif ^{128}I purifié par précipitation de I_2Pd (15), ainsi qu'il est indiqué dans la première partie (Etude des pertes). Nous nous sommes limité aux activités pour lesquelles les pertes sont négligeables. Notre résultat ($25,03 \pm 0,10$ minutes) est en parfait accord avec l'étalonnage plus précis de Hull et Seelig (14), qui ont trouvé $24,99 \pm 0,02$ minutes.

II. Des expériences dans lesquelles un filtre de plomb arrêtait les β ont montré que l'émission des γ décroît avec la même période.

CHAPITRE II

Mesure de l'énergie des photons émis lors de la désintégration radioactive de ^{52}V.

Fermi et ses collaborateurs (9) avaient signalé que la désintégration β^- de ^{52}V s'accompagne d'une émission γ. Mlle T. Yuasa (8) a observé à la chambre de Wilson plusieurs matérialisations de paires d'électrons, qu'elle a attribuées à ce rayonnement et qui lui ont permis d'évaluer son énergie quantique. Sa détermination la plus récente, portant sur 23 paires, conduit à la valeur $1,50 \pm 0,10$ MeV. Ces résultats ont été confirmés par l'étude que nous avons faite (20) de l'absorption dans le plomb, le cuivre et le fer et qui nous a fait conclure à l'existence d'un rayonnement homogène, d'énergie $W = 1,45 \pm 0,05$ MeV.

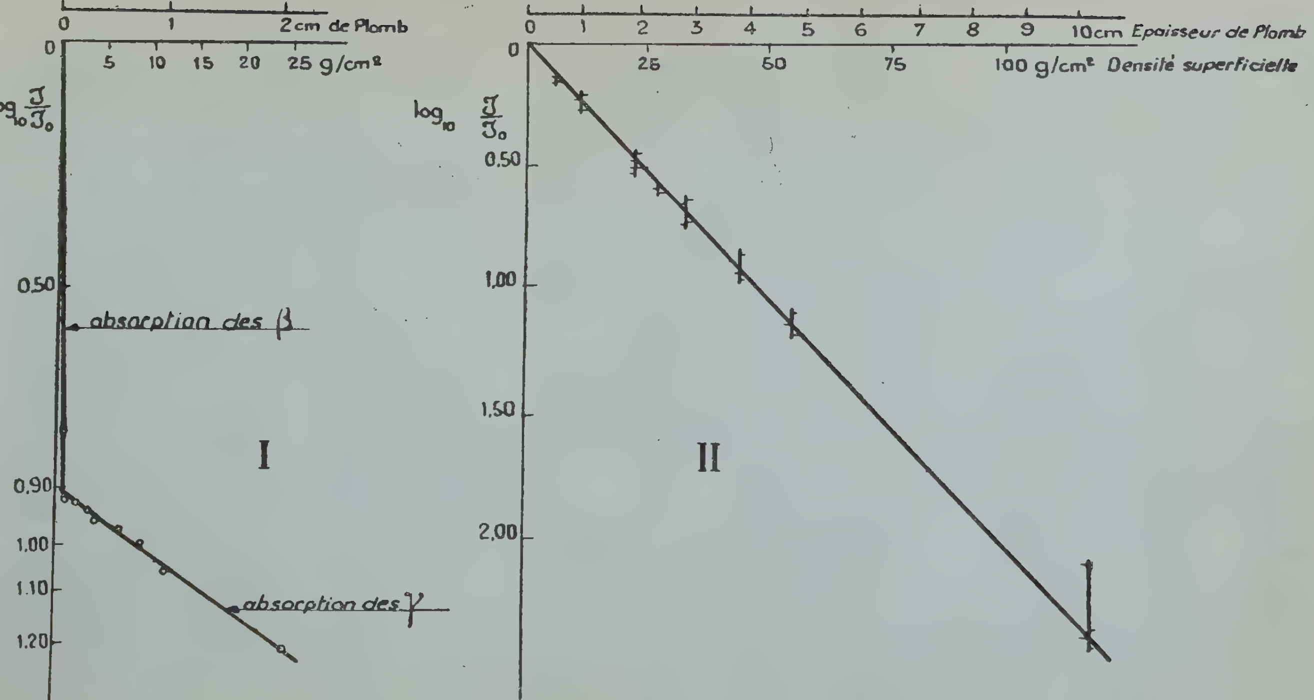


Fig. 10. — *Courbes d'absorption du rayonnement des* ^{52}V.

I. Faisceau non diaphragmé étudié à la chambre d'ionisation sans filtre.

II. Faisceau diaphragmé par un écran de plomb de 10 cm. étudié avec un compteur doublé de plomb (les β sont arrêtés).

Chaque trait vertical correspond à une épaisseur d'écran et chaque potence indique la valeur de $\log \frac{J}{J_0}$ trouvée pour une mesure.

Cette homogénéité est prouvée par l'étude de l'absorption : une fois les rayons β absorbés (ce qui est pratiquement réalisé par 3 mm. d'aluminium), le logarithme de l'intensité transmise varie linéairement en fonction de l'épaisseur d'écran traversé. La figure 10 traduit les mesures qui ont été faites à la chambre d'ionisation sur un faisceau large, traversant jusqu'à 2 cm. de plomb, et au compteur, sur un faisceau étroit traversant jusqu'à 10 cm. de plomb (ces dernières étant moins précises, en raison des fluctuations statistiques). Des mesures analogues ont été faites avec des épaisseurs de cuivre variant de 0 à 3,5 cm. ; l'absorption est encore exponentielle.

Cependant, le coefficient d'absorption résultant de ces expériences n'est pas utilisable pour déterminer l'énergie des photons, car l'effet Compton joue ici un rôle trop complexe pour être soumis au calcul. Aussi avons-nous fait des mesures d'absorption sur un faisceau sévèrement diaphragmé, de telle sorte que les photons diffusés sont presque entièrement éliminés du récepteur et nous avons pu corriger nos résultats pour tenir compte de la faible proportion qui y parvient encore. Nous atteignons ainsi la section efficace totale de l'élément constituant l'écran pour les photons étudiés. La loi d'absorption étant exponentielle, comme il a été vérifié dans les expériences précédemment citées, une seule épaisseur d'écran nous suffit.

Dispositif. — Il est représenté figure 11. Sauf le compteur et les briques de plomb, tous les organes sont des cylindres de révolution

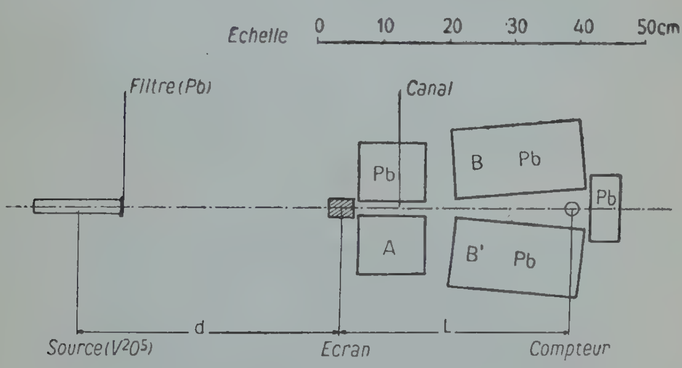


Fig. 11. — Coupe du dispositif par le plan horizontal passant par son axe.

ayant un même axe horizontal. Le centrage est obtenu par des visées.

1° La *source* est généralement constituée par un tube, tantôt en verre, tantôt en carton, de diamètre 2,1 cm. et de longueur 13 cm. contenant, à l'état de poudre, de l'oxyde V_2O_5 pur de la maison Pou-

lenc (Dans certaines expériences, nous utilisons le culot de V_2O_5 cristallisé, appelé échantillon n° 2 dans la mesure de la période de ^{52}V (Chap. Ier), et dont la forme est irrégulière ; ses dimensions n'excèdent pas 3 cm. dans les directions normales de l'axe). La source est supportée par une pince en aluminium, loin de toute masse diffusante. La formation de l'isotope radioactif ^{52}V est obtenue par une exposition aux neutrons issus du cyclotron et ralentis dans la paraffine.

2° Le *filtre* est en plomb, d'épaisseur 2 mm. et de diamètre 3 cm.

3° L'*écran absorbant* est soit en plomb (diamètre 2,6 cm., longueur 4 cm.), soit en cuivre ou en fer (diamètre 3 cm., longueur 5 cm.). Sa largeur excède le moins possible celle du canal, afin de réduire au minimum l'effet de diffusion parasite. Il est porté par un léger support en bakélite. Sa longueur x a été choisie de telle sorte que $\mu x \# 2$. Le calcul montre en effet que l'erreur statistique sur μ est alors très voisine de son minimum, dans l'hypothèse où on s'impose la condition $\lambda t = \mu x$, ce qui est le cas de nos premières expériences.

4° Le *canal*, de 10 cm. de longueur et de 2 cm. de diamètre, est ménagé dans une brique de plomb A, qui fait partie d'une enceinte fermée autour du compteur. L'épaisseur de cette enceinte en plomb n'est nulle part inférieure à 10 cm. du côté de la source. Les briques B et B′ qui la composent ont pour effet, de par leur position, d'arrêter la plus grande partie des rayons qui auraient pu traverser la brique A, et en même temps d'éviter la diffusion du faisceau admis sur les parois intérieures de l'enceinte.

5° Le *récepteur* est constitué par un compteur vertical de type ordinaire, dont la coque est en aluminium de 0,10 mm. mais entouré de deux feuilles de plomb de 0,5 mm. d'épaisseur. Sa largeur est ainsi 2,2 cm., sa longueur est 4 cm., mais plus de 75 o/o de son efficacité sont localisés dans une partie médiane de 2,2 cm. Le récepteur peut ainsi être considéré comme offrant au rayonnement une surface peu supérieure à la section du canal.

Expériences et discussions. — L'échantillon de V_2O_5 est irradié par les neutrons pendant 10 minutes et mis en place quelques dizaines de secondes après. On enregistre d'abord n photons avec l'écran pendant t minutes, puis, sans interruption, m photons sans écran pendant les t minutes suivantes (ces chiffres sont corrigés du mouvement propre : 10 coups par minute ; nous avons vérifié que les activités de longues périodes n'étaient pas décelables dans ces conditions) ; le coefficient d'absorption μ est donné par la relation :

$$n e^{+\mu x} = m e^{+\lambda t}$$

ou :

$$\mu x = \lambda t + \log_{nep}(m/n) \qquad (1)$$

(x : épaisseur d'écran ; λ : constante radioactive du vanadium).

On élimine l'erreur due aux pertes du numérateur en choisissant t pour que n soit voisin de m (ou $\lambda t \# \mu x$. En pratique, $t = 11$ minutes si $\mu x = 2$). Cette précaution devint inutile lorsque nous pûmes utiliser le numérateur rapide créé par M. Berthelot (Cf. 1re partie, Chap. Ier) au Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France, dont les pertes sont insensibles à 1 000 impulsions par minute, cadence qui n'a pas été atteinte ici. Nous pûmes alors réduire quelque peu l'erreur statistique en choisissant des valeurs de t plus courtes, telles que $\lambda t = \mu x/2$ ($t = 5$ minutes).

Ce nouveau choix est justifié par le calcul suivant : la relation (1) montre que l'erreur absolue sur μx est égale à l'erreur relative sur m/n, elle-même égale à $\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}$, m et n sont des fractions de la constante N : nombre total d'impulsions qu'on enregistrerait sans écran de l'instant o jusqu'à l'extinction de l'activité :

$$n = \mathrm{N}e^{-\mu x}(1 - e^{-\lambda t})$$
$$m = \mathrm{N}e^{-\lambda t}(1 - e^{-\lambda t}).$$

L'erreur sera minimum pour la valeur de t qui annule la dérivée logarithmique de $\frac{1}{m} + \frac{1}{n} = \frac{1}{\mathrm{N}}(e^{\mu x} + e^{\lambda t})(1 - e^{-\lambda t})^{-1}$ d'où l'équation :

$$\frac{e^{\lambda t}}{e^{\mu x} + e^{\lambda t}} - \frac{e^{-\lambda t}}{1 - e^{-\lambda t}} = 0$$

dont la résolution aisée aboutit à : $e^{\lambda t} = 1 + \sqrt{1 + e^{\mu x}}$.

Dans le cas où $\mu x = 2$ on a : $\lambda t = 1{,}36$.

λ correspond à la période $3{,}74 \pm 0{,}01$ minutes, résultat de nos mesures relatées plus haut. L'erreur sur λ est assez petite pour être négligée. En effet, de l'équation (1) on tire :

$$x \Delta \mu = t \Delta \lambda$$

ou :

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{\lambda t}{\mu x} \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\lambda t}{\mu x} \times \frac{0{,}3}{100}.$$

Le coefficient $\frac{\lambda t}{\mu x}$ étant égal à 1 ou 1/2, l'erreur relative sur μ est 0,3 o/o ou 0,15 o/o. De même, nous négligerons les erreurs sur t, x, ainsi que sur les densités (qui interviennent dans le calcul de la section efficace).

Correction des photons diffusés. — L'effet Compton joue un rôle prépondérant : pour le plomb, il représente plus de 80 o/o de l'absorption totale; pour le fer et le cuivre 99 o/o. Presque tous les élec-

trons éliminés du faisceau initial sont donc diffusés par l'écran et une partie parvient au récepteur ; le coefficient d'absorption en est apparemment diminué. Nous avons évalué l'ordre de grandeur de la correction nécessaire (d'ailleurs peu supérieure aux erreurs statistiques), à la fois par un calcul approché et par une détermination empirique :

1° Calcul. — *Note préliminaire.* — Nous emploierons les termes : flux, intensité, éclairement avec leurs significations habituelles en photométrie :

Le rapport de deux flux parvenant sur la même surface peut être défini :

— soit par le rapport des puissances rayonnées ;

— soit par le rapport des nombres de photons reçus dans l'unité de temps ;

— soit par le rapport des effets obtenus sur le récepteur (si celui-ci se confond avec la surface envisagée).

Ces trois définitions ne sont équivalentes que si les deux flux ont même composition spectrale. S'il n'en est pas ainsi (amollissement de la radiation par effet Compton), c'est la troisième définition qui nous est imposée par l'objet même de notre calcul, qui est de corriger les indications du récepteur. Cependant les raisonnements nous conduiront d'abord à des rapports de flux exprimés selon l'une des deux premières définitions. Il faudra donc convertir ces résultats intermédiaires. Cette conversion entraînerait des calculs très longs et, comme elle intervient seulement pour une faible part des photons diffusés (qui ne représentent eux-mêmes qu'un terme correctif), il nous suffira d'admettre que l'efficacité des photons sur le compteur doublé de plomb est indépendante de l'énergie quantique. Cela est justifié par le fait que cette efficacité passe par un minimum pour une énergie assez voisine du domaine étudié. Remarquons que cette approximation revient à confondre la deuxième et la troisième définition.

L'*intensité* d'une source dans une direction donnée est le flux rayonné par unité d'angle solide, au voisinage de cette direction : $I = d\Phi/d\omega$.

L'*éclairement* d'une surface en un point est le flux reçu par unité de surface, autour de ce point : $E = d\Phi/dS$.

Négligeant les autres causes d'absorption, nous supposons que tous les photons éliminés du faisceau initial sont diffusés. Nous avons vu que les écrans ont des longueurs x telles que $\mu x \# 2$, voisines, autrement dit, de deux libres parcours moyens. Nous distinguerons parmi les photons, ceux ayant subi : *a*) zéro choc, *b*) un choc, *c*) plusieurs chocs. Les photons *b*), de même que les *a*), ont franchi dans l'écran une distance peu supérieure à x, car l'angle de diffusion reste généralement faible. Cette remarque nous permet de calculer facile-

ment, au moyen de la formule de Poisson, le partage du flux Φ reçu par l'écran entre ces trois catégories : $\Phi_a = e^{-\mu x}\Phi$; $\Phi_b = 2e^{-\mu x}\Phi$; $\Phi_c = (1 - 3e^{-\mu x})\Phi$.

Nous désignons par :

d et l, respectivement, les distances source-écran et écran-récepteur ;

S, la section du canal π cm² ;

E_0, l'éclairement reçu par l'écran : $\Phi = E_0 S$;

E, l'éclairement produit sur le récepteur par les photons (a) :

$$E = q \cdot E_0 \left(\frac{d}{d+l} \right)^2 e^{-\mu x} \qquad (2)$$

(q est un coefficient inférieur à 1 qui tient compte des rayons arrêtés par les parois mêmes du canal) ;

I_b et I_c, les intensités diffusées respectivement sous forme de photons (b) et (c) par l'écran dans la direction du récepteur ;

ε, l'éclairement produit sur le récepteur par les photons diffusés (b) et (c) : $\varepsilon = \varepsilon_b + \varepsilon_c$.

Calcul de ε_b. — Pour un électron soumis à l'éclairement η, le flux dissipé est $\varphi = \eta\sigma$ (σ, section efficace totale pour l'effet Compton, vaut, d'après la formule de Klein et Nishina, $1{,}7 \cdot 10^{-25}$ cm² pour $\alpha = h\nu/m_0c^2 = 2{,}85$). L'intensité diffusée sous forme de photons avec un angle de diffusion θ est $i = \eta r_0^2 f(\theta, \alpha)$; $r_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$ cm. ; $f(\theta, \alpha)$ vaut 1 pour $\theta = 0$; c'est le cas ici. En éliminant η :

$$i = \varphi \frac{r_0^2}{\sigma} f(\theta, \alpha) = 0{,}46\varphi. \qquad (3)$$

Cette relation est valable entre I_b et Φ_b, d'où :

$$\varepsilon_b = \frac{I_b}{l^2} = 2e^{-\mu x} \frac{\Phi}{l^2} \cdot \frac{r_0^2}{\sigma} = 0{,}92\, e^{-\mu x} \frac{\Phi}{l^2}. \qquad (4)$$

Etant donné que, pour $\theta = 0$, la diffusion Compton se fait sans changement de fréquence, il n'y a pas lieu de distinguer ici les différents sens du mot flux.

Calcul de ε_c. — Supposons que les photons ayant subi plusieurs chocs soient diffusés par l'écran de façon isotrope. On aurait alors $I_c = \Phi_c/4\pi = 0{,}080\ \Phi_c$ et $\varepsilon_c = \frac{0{,}080\ \Phi_c}{l^2}$, les flux étant exprimés en densité de photons, ce qui permet de ne pas tenir compte de l'énergie perdue par chaque photon.

Supposons au contraire que tous les photons c subissent seulement deux chocs. Avec cette hypothèse, l'intensité diffusée dans la direction initiale est maximum et nous prévoyons que sa valeur calculée sera trop élevée.

Cette intensité I_c serait composée par tous les photons reprenant la direction initiale après deux diffusions suivant le même angle θ, θ étant quelconque. En appliquant deux fois la relation (3) valable si les flux sont définis en énergie, on trouve, moyennant une légère approximation consistant à négliger les variations de σ et de $f(\theta, \alpha)$ en fonction de α :

$$I_c \# \Phi_c \left(\frac{r_0^2}{\sigma}\right)^2 \int_0^\pi f^2(\theta, \alpha) 2\pi \sin\theta d\theta = 0{,}087\ \Phi_c$$

(l'intégrale définie ayant été évaluée graphiquement à partir de la formule de Klein et Nishina). Ce dernier résultat doit être multiplié par un facteur de l'ordre de 1,4, si les flux sont définis par le nombre de photons.

Ainsi les deux hypothèses simplificatrices permettent d'encadrer la vraie valeur de ε_c en ne laissant qu'une faible incertitude. Admettons :

$$\varepsilon_c = 0{,}10 \frac{\Phi_c}{l^2} = 0{,}10\ (1 - 3e^{-\mu x}) \frac{\Phi}{l^2}. \qquad (5)$$

En groupant les résultats (2), (4) et (5) on obtient la correction relative dans le nombre de photons enregistrés :

$$\frac{\Delta n}{n} = \Delta \log_e n = \frac{\varepsilon}{E} = \frac{S}{q} \left(\frac{d+l}{dl}\right)^2 (0{,}92 + 0{,}10\ [e^{\mu x} - 3]).$$

C'est aussi la correction absolue sur μx.

La correction relative sur μ est μx fois plus petite. En se rappelant $\mu x \# 2$ et en évaluant *grosso modo* la valeur du facteur géométrique q à 0,8, on obtient :

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = 2{,}7 \left(\frac{d+l}{dl}\right)^2 \qquad d \text{ et } l \text{ en cm.}$$

Enfin cette valeur est sans doute majorée par l'effet des photons qui ont pu diffuser à travers les 10 cm. de plomb de l'écran A, bien qu'ils aient de grandes chances d'être capturés par effet photoélectrique ou de matérialisation.

2° Détermination expérimentale. — Il est certain que le terme correctif peut se mettre sous la forme $K\left(\frac{d+l}{dl}\right)^2$. Nous avons déterminé K en faisant deux séries de mesures d'absorption : l'une avec $l = 35$ cm. ; $d = 40$ cm. ; $\left(\frac{d+l}{dl}\right)^2 = 0{,}003$ fournit la valeur approchée : $\mu' = \mu\ (1 - 0{,}003\ K)$, l'autre avec $d = l = 20$ cm. ; $\left(\frac{d+l}{dl}\right)^2 = 0{,}010$ fournit la valeur approchée $\mu'' = \mu\ (1 - 0{,}010\ K)$. On en tire K :

$$\frac{\mu' - \mu''}{\mu} = 0{,}007\ K, \qquad (6)$$

d'où l'on déduit les termes correctifs pour l'un et l'autre dispositif. Tout cela est développé dans le paragraphe suivant.

Résultats et interprétation. — Les valeurs de $\frac{\mu}{\rho}$ sont déduites des expériences par la relation (1). Les valeurs de ρ adoptées sont en grammes/centimètres cubes : 11,35 pour le plomb, 7,88 pour le fer, 8,33 pour le cuivre. Dans un premier tableau nous donnons l'ensemble des valeurs de $\frac{\mu'}{\rho}$ déduites d'une série d'expériences faites dans des conditions identiques : écran de plomb, source V_2O_5 en tube, $\left(\frac{d+l}{dl}\right)^2 = 0{,}003\ cm^{-2}$. Cet exemple illustrera le calcul d'erreur.

$\frac{\mu'}{\rho}$ cm²/g.	Poids p	$p \times \frac{\mu'}{\rho}$	$\left\lvert \delta\left(\frac{\mu'}{\rho}\right)\right\rvert$	$p^2 \times \delta^2\left(\frac{\mu'}{\rho}\right)$
0,0495	100	4,95	0,0009	0,0081
0,0495	200	9,90	09	0,0324
0,0524	500	26,20	20	1,0000
0,0513	220	11,30	09	0,0392
0,0511	210	10,73	07	0,0216
0,0486	370	18,00	18	0,4440
0,0485	120	5,82	19	0,0520
0,0526	200	10,52	22	0,1940
0,0504	80	4,03	00	0,0000
0,0465	250	11,60	39	0,9700
0,0525	100	5,25	21	0,0440
Totaux.	2 350	118,30		2,8053
Moyenne : $\frac{\mu'}{\rho} = 0{,}0504\ (1 \pm 0{,}02)$ cm²/g.				

Chaque mesure est affectée d'un poids p, tel que $\frac{1}{p} = \frac{1}{m} + \frac{1}{n}$, qui peut s'interpréter comme le nombre d'impulsions pour lequel l'erreur statistique relative serait la même que sur le rapport $\frac{m}{n}$. On en déduit une moyenne pondérée $\frac{\Sigma p \frac{\mu'}{\rho}}{\Sigma p}$ sur laquelle l'erreur relative à craindre est $(\Sigma p)^{-1/2}$ soit 2 o/o dans le cas présent. On peut en outre évaluer empiriquement l'erreur d'après la dispersion des résultats : soit $\delta\left(\frac{\mu'}{\rho}\right)$ l'écart d'une mesure par rapport à la moyenne. Le carré

	$\left(\frac{d+l}{dl}\right)^2$ cm^{-2}	Source V^2O^5	Nombre d'expériences	$\frac{\mu}{\rho}$ cm²/g.	Erreur	Poids statistique
Plomb	0,003	Poudre en tube	11	$\frac{\mu'}{\rho} = 0{,}0504$	2 o/o	2 350
		culot cristal.	4	0,0494	3 o/o	1 150
		moyenne		0,0501	1,7 o/o	3 500
	0,010	tube	7	$\frac{\mu''}{\rho} = 0{,}0479$	1,7 o/o	3 300
	$\frac{\mu' - \mu''}{\mu} = 0{,}044 \pm 0{,}024$					1 700
Cuivre	0,003	tube	7	$\frac{\mu'}{\rho} = 0{,}0469$	2,2 o/o	2 070
	0,010	tube	2	$\frac{\mu''}{\rho} = 0{,}0460$	2,9 o/o	1 200
	$\frac{\mu' - \mu''}{\mu} = 0{,}019 \pm 0{,}036$					800
Fer	0,003	tube	2	$\frac{\mu'}{\rho} = 0{,}0490$	3,5 o/o	800
		culot	4	0,0490	3 o/o	1 100
		moyenne		0,0490	2,3 o/o	1 900
	0,010	tube	5	$\frac{\mu''}{\rho} = 0{,}0479$	1,8 o/o	3 020
	$\frac{\mu' - \mu''}{\mu} = 0{,}022 \pm 0{,}029$					1 200

moyen de l'erreur absolue à craindre sur $\Sigma p \frac{\mu}{\rho}$ est approximativement $\Sigma p^2 \delta^2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)$, l'erreur relative sur la moyenne est donc :

$$\sqrt{\Sigma p^2 \delta^2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)} \Big/ \Sigma p \frac{\mu}{\rho} = 1{,}4 \text{ o/o},$$

en bon accord avec la valeur 2 o/o prévue théoriquement. Cette concordance garantit l'homogénéité des mesures, autrement dit permet de négliger les causes d'erreur accidentelles autres que les fluctuations statistiques. Au contraire, si la seconde évaluation avait donné une erreur plus élevée nous l'aurions conservée.

Dans un second tableau (p. 588) nous donnons l'ensemble des valeurs moyennes obtenues avec les différentes conditions expérimentales.

Nous remarquons que les expériences avec l'un ou l'autre échantillon de V_2O_5 ne donnent pas des résultats différents, il est donc bien légitime de les grouper pour le calcul de la moyenne. Quant à la variation relative liée à la différence de géométrie, on en obtient une moyenne pondérée : $\frac{\mu' - \mu''}{\mu} = 0{,}031 \pm 0{,}016$ d'où la relation (6) donne $K = 4{,}5 \pm 2{,}3$ cm². Dans la limite des erreurs statistiques, cette valeur expérimentale de K est en accord avec la valeur théorique 2,8 cm², que nous avons considérée d'ailleurs, comme pouvant être elle-même majorée. Ainsi les valeurs $\frac{\mu'}{\rho}$ et $\frac{\mu''}{\rho}$ doivent subir des corrections relatives $+ \left(\frac{d+l}{dl}\right)^2 (4{,}5 \pm 2{,}3)$, soit $\frac{1{,}3 \pm 0{,}7}{100}$ dans un cas, et $\frac{4{,}5 \pm 2{,}3}{100}$ dans l'autre.

Le tableau suivant donne ces valeurs corrigées ainsi que les sections efficaces moyennes des *électrons* par lesquelles peuvent se traduire les résultats : $\sigma = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{a}{Z}$ (a : masse de l'atome, Z : numéro atomique).

		Plomb	Fer	Cuivre
$\frac{\mu}{\rho}$ cm²/g.	$\frac{d+l}{dl} = 0{,}003$	0,0508 ($1 \pm 0{,}019$)	0,0497 ($1 \pm 0{,}024$)	0,0476 ($1 \pm 0{,}023$)
	$\frac{d+l}{dl} = 0{,}010$	0,0501 ($1 \pm 0{,}029$)	0,0501 ($1 \pm 0{,}029$)	0,0482 ($1 \pm 0{,}037$)
	Moyenne	0,0505 ($1 \pm 0{,}016$)	0,0499 ($1 \pm 0{,}018$)	0,0478 ($1 \pm 0{,}019$)
$10^{25} \times \sigma_{\text{électron}}$ (cm²)		$2{,}10 \pm 0{,}03$	$1{,}77 \pm 0{,}03$	$1{,}73 \pm 0{,}03$

Nous avons calculé théoriquement ces mêmes sections efficaces en fonction de $\alpha = \frac{h\nu}{m_0c^2}$ en rapportant chaque processus d'absorption à un électron de l'atome et nous en avons déduit graphiquement l'énergie quantique des rayons γ. La part de l'effet Compton est donnée par la formule de Klein et Nishina. Pour l'effet photoélectrique, nous avons confronté la section efficace déduite de la courbe publiée par Hulme, McDougall, Buckingham et Fowler (21) d'une part, avec celle qui résulte de la formule de Hall (22) d'autre part. Pour $\alpha = 3$, l'écart n'est que 10 o/o, mais il atteint en valeur absolue $0{,}03 \cdot 10^{-25}$ cm² pour le plomb, dans lequel le terme photo-électrique représente 17 o/o du total. Enfin, l'effet de matérialisation de paires d'électrons est, d'après les calculs de Jæger et Hulme (23), deux fois plus grand que d'après ceux de Bethe et Heitler (24). Rapportée à 1 électron, la différence est $0{,}04 \cdot 10^{-25}$ cm² pour le plomb, soit 2 o/o au total. L'incertitude de la théorie dépasse donc l'incertitude expérimentale. Le tableau suivant donne les valeurs de $h\nu$ en MeV déduites de ces différents calculs :

		Effet photoélectrique d'après Hall	Effet photoélectrique d'après Hulme
Effet de matérialisation	d'après Bethe et Heitler . . .	1,48	1,52
	d'après Jæger et Hulme . . .	1,53	1,57

Les valeurs de α correspondantes sont 2,91-2,99-3,00-3,08. Par ailleurs, les fluctuations statistiques entraînent une erreur quadratique moyenne de 0,03 MeV.

Pour le fer et le cuivre, l'imprécision de la théorie est sans conséquence, car l'un et l'autre effets n'interviennent que pour 0,5 o/o du total. Le fer donne :

$$h\nu = 1{,}39 \pm 0{,}05 \text{ MeV} \qquad (\alpha = 2{,}73).$$

Le cuivre :

$$h\nu = 1{,}47 \pm 0{,}05 \text{ MeV} \qquad (\alpha = 2{,}88).$$

Ces deux résultats s'accordent bien entre eux, et aussi avec ceux relatifs au plomb, surtout si l'on adopte les formules de Bethe-Heitler d'une part, de Hall d'autre part. Il a déjà été signalé que ces formules représentaient bien les faits expérimentaux pour les énergies de cet ordre, quoique les calculs de Hulme soient théoriquement plus rigoureux.

Les valeurs de l'énergie obtenues avec les trois écrans sont repré-

sentées sur l'échelle de la figure 12. Pour le fer et le cuivre les accolades indiquent les erreurs quadratiques moyennes à craindre. Pour le plomb nous renonçons à faire un choix entre les différentes formules théoriques et, en vue de déterminer objectivement une moyenne, nous adoptons la valeur 1,52 ± 0,05 MeV, qui tient compte de leur désaccord par un accroissement de l'erreur à craindre. Ainsi,

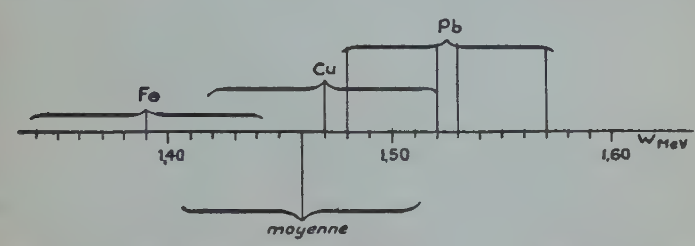


Fig. 12. — Répartition des énergies du rayonnement γ déduites des coefficients d'absorption dans trois éléments.

les trois données sont affectées de la même erreur et par conséquent du même poids; leur moyenne est 1,46. En lui conservant la même erreur absolue 0,05 MeV, nous attribuons aux rayons γ émis lors de la désintégration de ^{52}V, l'énergie quantique 1,46 ± 0,05 MeV. Cette valeur est en bon accord avec le résultat de Mlle Yuasa 1,50 ± 0,10 MeV) obtenu, comme nous l'avons vu, par une toute autre voie.

CHAPITRE III

Rapport du nombre de photons à celui des particules β émis lors de la désintégration radioactive de ^{52}V.

Après la détermination de l'énergie quantique du rayonnement γ, décrite dans le chapitre précédent, nous avons effectué une mesure absolue de son intensité en utilisant la méthode et l'appareil même que M. Savel a mis au point récemment (25) pour les études de ce genre : un étroit faisceau de rayons γ débarrassé des β par un filtre en plomb traverse une chambre d'ionisation à pression d'argon; l'entrée et la sortie se font à travers de minces fenêtres en aluminium. Chaque photon provoque en moyenne le transport d'une certaine charge d'un plateau à l'autre qui est fonction de son énergie. Cette grandeur a été déterminée expérimentalement par les 11 raies principales du rayonnement de Ra(B + C). Une valeur approchée est déduite de l'énergie perdue dans la chambre par matérialisation, effet

photoélectrique et projection d'électrons de Compton, et en admettant que la production d'une paire d'ions dans l'argon nécessite une énergie $\mathcal{E} = 25,4$ eV. La valeur vraie est égale à K fois cette valeur approchée ; l'étalonnage se traduit par une courbe empirique donnant K en fonction de l'énergie $h\nu$. Si bien que l'intensité recueillie i est reliée au nombre N de désintégrations β par seconde de la source radioactive par la formule 11 de (25) :

$$i = \mathrm{KN}q \frac{\Omega}{4\pi} h\nu l e^{-(a+\mu\delta)} (\tau_A + \chi_A + \sigma_e) n \frac{\varepsilon}{\mathcal{E}} \qquad (7)$$

q est le rapport que nous voulons déterminer ;
Ω l'angle solide du faisceau ;
l la longueur de la chambre (20 cm.) ;
$\tau_A \chi_A \sigma_e$ les sections efficaces de l'atome d'argon pour les effets photoélectriques, de matérialisation et Compton ;
n le nombre d'atomes par centimètre cube de gaz ;
ε la charge de l'électron.

L'exponentielle est un facteur qui tient compte des absorptions subies par le faisceau.

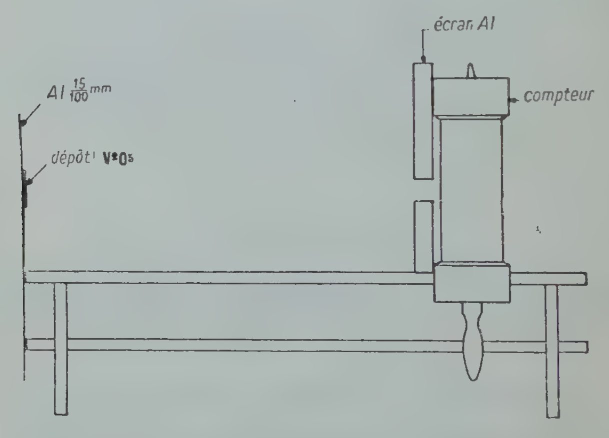


Fig. 13. — Dispositif de numération des β (échelle : réduction de 1/2).

Pour les photons de 1,46 MeV, la somme des trois termes d'absorption se réduit pratiquement à σ_e qui représente l'énergie cédée aux électrons de Compton, sa valeur déduite de la formule de Klein et Nishina est $15,1 \cdot 10^{-25}$ cm². Nous avons vérifié qu'elle s'accorde exactement avec les valeurs indiquées par M. Savel pour des raies voisines. De la courbe d'étalonnage donnée par le même auteur nous déduisons K = 0,41. N a été mesurée par M. Savel dans une expérience de contrôle portant sur les photons de dématérialisation des

électrons positifs émis par ^{61}Cu : les particules β émises à partir d'une source radioactive dans un petit angle solide défini par un diaphragme sont dénombrées au moyen d'un compteur Geiger-Müller. Nous avons opéré de la même manière et avec le même dispositif qui est représenté sur notre figure 13.

Notre expérience comporte donc deux mesures simultanées : numération des β et numération des γ, c'est-à-dire mesure de l'intensité recueillie dans la chambre. Elles sont effectuées sur des échantillons différents de V_2O_5 qui ont été irradiés ensemble pendant quelques minutes, logés dans une cavité d'un bloc de paraffine exposé aux neutrons produits par le Cyclotron du Collège de France.

1. Numération des γ. — *Source radioactive :* 5,82 g. de V_2O_5 en petits cristaux logés dans un cylindre grossier fait d'une feuille mince d'aluminium, de longueur 4,6 cm. et de diamètre 1 cm. L'aluminium pèse 0,41 g. Sa radioactivité acquise peut être négligée, étant d'un ordre de grandeur 100 fois plus faible que celle du vanadium. Le rayonnement utilisé est limité au voisinage de l'axe du cylindre par des diaphragmes en plomb d'épaisseur totale 10 cm. L'angle solide est en moyenne $\frac{4\pi}{1\,680}$.

Mesures : Les mesures de charges collectées se font par la méthode de compensation de Townsend et en utilisant une lampe électromètre comme appareil de zéro. Elles débutent environ une période après la fin de l'irradiation pris comme origine des temps et se prolongent jusqu'à extinction de l'activité. La décroissance de l'intensité est bien une exponentielle de période 3,74 minutes. On extrapole graphiquement jusqu'au temps zéro.

Corrections : Le chapitre précédent relate des expériences d'absorption du rayonnement γ de ^{52}V par des écrans situés près ou loin de la source. Nous les avons utilisées pour calculer les réductions successives du faisceau par la source elle-même (dans le rapport 0,85) et par les filtres de plomb épais de 1,5 mm. (dans le rapport 0,92). Le rôle des autres écrans (air, aluminium, argon) est absolument négligeable. Au total le coefficient de transmission est $e^{-(a+\mu\delta)} = 0,78$. Le courant collecté est faible ($< 5.10^{-4}$ u. e. s.), la différence de potentiel appliquée à la chambre est 450 volts, les pertes par recombinaison d'ions peuvent donc être négligées.

2. Numération des β. — *Source radioactive :* Deux lames d'aluminium de 0,15 mm d'épaisseur portant chacune un dépôt de V_2O_5 en poudre (poids total net 59 mg.) collé par de la gomme-laque. Pendant l'irradiation elles sont placées de part et d'autre du cylindre qui servira de source de rayons γ. Nous avons calculé que la probabilité d'absorption d'un neutron thermique traversant ce cylindre suivant

un diamètre est 7 o/o. On peut donc considérer que la densité des neutrons qui baignent ces échantillons de V_2O_5 est uniforme et par conséquent que leur radioactivité est proportionnelle à leur masse.

Mesures : Les deux lames sont placées côte à côte sur le support du compteur (cf. fig. 13), collées par une trace de cire molle. Les deux dépôts forment alors une surface de dimensions inférieures à

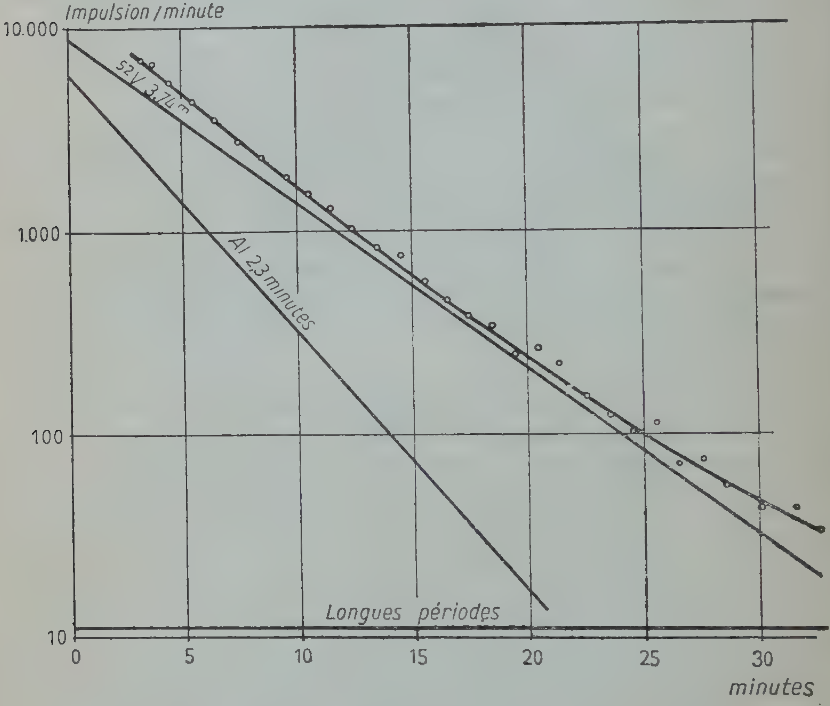


Fig. 14. — Numération des β.
Décomposition de la courbe de décroissance de l'activité du compteur.

15 mm. L'écran, de 5 mm. d'aluminium, délimite un faisceau d'angle solide $\frac{4\pi}{7\,500}$. Le numérateur rapide du type Berthelot (cf. Ire Partie, Chap. Ier) enregistre les impulsions du compteur sans interruption à partir de la 4e minute jusqu'à l'extinction de l'activité du vanadium. Ses indications sont relevées à intervalles réguliers. L'une des expériences est traduite par le graphique en coordonnées semi-logarithmiques de la figure 14 : les fréquences d'impulsions mesurées, corrigées du mouvement propre, y sont représentées par des cercles. La courbe représente la somme de trois fonctions figurées par des droites : une

exponentielle de période 3,74 minutes, une autre de période 2,3 minutes, une constante correspondant à 11 impulsions-minute. On voit que l'activité se décompose de façon précise en celle du vanadium et de l'aluminium, à quoi s'ajoutent de longues périodes. Si la seconde est comparable à la première au début, elle est environ dix fois plus faible au milieu de la courbe. Le rôle exact du vanadium peut donc y être estimé avec sécurité, et par ailleurs les pertes du numérateur y sont certainement négligeables. On en déduit le nombre de désintégrations β du vanadium à l'origine des temps.

Corrections : a) Nous admettons d'après les travaux de Benoit (26) faits sur des compteurs du même type, que le rendement est 0,75 (c'est-à-dire la probabilité de déclenchement d'une décharge par une particule β traversant le compteur dans les conditions de nos expériences).

b) Des mesures préliminaires ont permis d'évaluer à 17 o/o la part due aux γ dans les impulsions enregistrées par le compteur : elle est obtenue en remplaçant le diaphragme d'aluminium par un écran plein de même épaisseur. Les β sont alors complètement arrêtés et l'absorption des γ n'en est pratiquement pas modifiée.

c) Nous avons calculé l'absorption des β par la coque du compteur (0,1 mm. d'aluminium soit une densité superficielle de 27 mg./cm²) et par la source elle-même dont la densité superficielle moyenne est environ 55 mg./cm² ; les rayons β traversent en moyenne une épaisseur moitié, soit 27 mg./cm². Ces deux causes d'absorption sont donc à peu près les mêmes. Chacune d'elles est estimée à :

7 o/o, d'après les expériences faites sur le dispositif même en entourant le compteur d'une feuille d'aluminium de 5/10 mm. qui réduit l'intensité aux 2/3,

10 o/o, d'après nos mesures plus anciennes à la chambre d'ionisation,

7 o/o, d'après une courbe d'absorption obtenue par Mlle Clavier (27) avec compteur. Au total nous admettons que l'intensité perdue dans ces deux écrans est 17 o/o ; elle est pratiquement compensée par l'excédent dû aux rayons γ.

Résultats. — Le nombre de désintégrations β par seconde et par gramme de V_2O_5 à l'origine du temps était 10 millions dans une première expérience et 25 millions dans une deuxième. Le rapport q déduit de la relation (7) était 0,41 dans celle-là et 0,33 dans celle-ci. La seconde paraissant plus précise, nous admettons que 0,36 est le rapport du nombre de photons à celui des particules β émises lors de la désintégration de ^{52}V.

L'*interprétation* de ce résultat paraît malaisée puisque Mlle Yuasa (8) trouve que le spectre β est unique : il est représenté exactement par une droite dans le diagramme de Konspinski et

Uhlenbeck. Avant nos mesures, l'hypothèse la plus vraisemblable sur l'origine du rayonnement γ était celle qui attribue son émission à un état excité de ^{52}Cr formé par la désintégration β (la transition directe entre les états fondamentaux de ^{52}V et ^{52}Cr serait interdite). Mais elle implique que le rapport q soit égal à 1 et nous ne voyons pas comment une erreur systématique de cette importance pourrait s'introduire dans la méthode que nous avons appliquée. Parmi les deux autres hypothèses envisagées par Mlle Yuasa l'une est compatible avec nos expériences : outre la désintégration β la capture K existerait pour le noyau ^{52}V et conduirait à un état excité de ^{52}Ti qui émettrait la raie γ en passant à l'état fondamental. Les positons issus de la source qu'elle a observés ne seraient peut-être pas sans relation avec cette transformation. Les informations de l'expérience sont encore insuffisantes pour aller plus loin. Cette théorie pourrait être vérifiée par l'une de ses conséquences immédiates : le nombre de particules β émises ne serait que les 3/4 environ du nombre de noyaux ^{52}V formés et les valeurs de la section efficace du vanadium pour la capture $n\gamma$ mesurées par les méthodes d'activation et d'absorption seraient dans le même rapport. Les résultats publiés présentent bien un écart dans ce sens ; par activation 3,5 (5) et 5,2 (6) ; par absorption 6,8 (7) Malheureusement il ne semble pas que l'on puisse compter sur une précision suffisante pour que ces écarts soient vraiment significatifs. Il y aurait lieu de reprendre ces mesures spécialement en vue de cette vérification, et, pour ce, une comparaison avec le manganèse paraît indiquée : cet élément a des caractéristiques physico-chimiques et nucléaires assez semblables à celles du vanadium et il a été bien étudié comme élément de référence. Enfin des mesures avec un dispositif à compteurs en coïncidence fourniraient également de nouveaux éléments qui éclaireraient sans doute cette question.

*
* *

Addendum (août 1947). — Les données expérimentales sur ce problème de l'émission radioactive de ^{52}V ont été enrichies par les récentes expériences de MM. Renard et Bouchez au laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France, qui seront prochainement publiées : au spectre β d'énergie maxima 3,15 Mev., se superpose un spectre β mou qui avait échappé à Mlle Yuasa, et dont une faible partie traverse les parois de 1/10 mm. d'aluminium d'un compteur ordinaire. Les expériences de numération simultanée des β et des γ sont reprises avec plus de détail. Les β du groupe mou sont déduits. Le rapport du nombre de photons à celui des β durs se rapproche de l'unité (0,8) mais lui reste inférieur avec un écart que ces deux physiciens estiment supérieur à l'erreur expérimentale.

TROISIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LA VARIATION DE LA SECTION EFFICACE DE CAPTURE DES NOYAUX B, Ag, V, Dy, Au AVEC LA VITESSE DES NEUTRONS DANS LE DOMAINE THERMIQUE

CHAPITRE PREMIER

Préliminaires : validité de la loi en 1/v pour le bore et l'argent.

1. La formule de Breit et Wigner et la loi en 1/v. — Si les sections efficaces par rapport aux neutrons rapides varient d'une façon régulière dans la série des éléments et sont en excellent accord avec ce que nous savons par ailleurs de la dimension des noyaux, les sections efficaces par rapport aux neutrons lents varient au contraire dans de très larges proportions, apparemment sans relations avec le numéro atomique et prennent souvent des valeurs incomparablement plus élevées que les sections géométriques des noyaux.

Dans ce domaine de grande sensibilité la section efficace varie rapidement avec la vitesse relative des deux particules. L'intérêt de connaître la loi de cette variation est évident. Non seulement il s'agit là d'un phénomène important dans la mécanique du noyau et les théories qui en ont été proposées ont besoin du contrôle de l'expérience ; mais encore cette loi, une fois connue, a des applications importantes, telles que la méthode de détermination des énergies de résonance par le coefficient d'absorption du bore (28, p. 137) et (29). Dans le cas particulier des éléments qui sont utilisés comme détecteurs de neutrons, l'interprétation des résultats nécessite la connaissance de cette loi puisqu'ils sont activés non par un faisceau monocinétique mais par un spectre continu où toutes les vitesses sont plus ou moins représentées.

Après plusieurs tentatives infructueuses, les théoriciens sont parvenus à une interprétation satisfaisante des sections efficaces élevées et des phénomènes de capture sélective observée dans l'étude des neutrons ralentis dans la paraffine : Breit et Wigner (30) ont donné en 1936 une formule reliant la section efficace σ d'un noyau pour un processus (n, Q) à l'énergie cinétique que possèdent les neutrons par rapport à lui. Q désigne une particule quelconque issue du noyau

après la capture du neutron (photon ou particule α). Cette formule a été généralisée par Bethe et Placzek :

$$\sigma = \sum_r \pi \frac{2J+1}{(2s+1)(2i+1)} \frac{\lambda\!\!\!^-}{\lambda\!\!\!^-{}'} \lambda\!\!\!^-_r \lambda\!\!\!^-{}'_r \frac{\Gamma_N \Gamma_Q}{(E-E_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \tag{8}$$

i désigne le spin du noyau initial, s celui du neutron incident et J celui du noyau composé. Comme $s = \frac{1}{2}$, J et i diffèrent de $\frac{1}{2}\left(J = i \pm \frac{1}{2}\right)$ et la première fraction se réduit à $\frac{1}{2}\left[1 \pm \frac{1}{2i+1}\right]$.

$\lambda\!\!\!^-$ et $\lambda\!\!\!^-{}'$ désignent respectivement les longueurs d'onde brogliennes (divisées par 2π) de la particule incidente (neutron) et de la particule émise ; E l'énergie cinétique du neutron incident par rapport au noyau. $\lambda\!\!\!^-_r$, $\lambda\!\!\!^-{}'_r$, E_r désignent les valeurs particulières de $\lambda\!\!\!^-$, $\lambda\!\!\!^-{}'$, E pour lesquelles le noyau composé est dans l'un de ses états quantifiés. La constante E_r peut d'ailleurs être négative, ce qui n'a rien d'étonnant si l'on considère que E représente également l'énergie du noyau composé à condition de prendre comme zéro l'énergie qu'il possède lorsque son excitation est juste suffisante pour en extraire un neutron sans vitesse. On sait que cet état se trouve à quelque 6 ou 9 MeV au-dessus de l'état fondamental et que les états quantifiés se trouvent aussi bien au-dessous qu'au-dessus de ce niveau.

Le signe $\sum_r$ symbolise la sommation étendue à tous les niveaux de résonance possibles. En réalité il arrive souvent que, seul, le niveau de résonance le plus proche du zéro ait une influence appréciable dans le domaine des neutrons thermiques (cas du rhodium). Au contraire pour l'argent et l'iode par exemple, il faut faire intervenir plusieurs niveaux quantifiés pour rendre compte de la section efficace des neutrons thermiques.

Γ est appelé largeur du niveau. C'est une grandeur, ayant la dimension d'une énergie, qu'on peut interpréter comme l'imprécision avec laquelle l'énergie du niveau est déterminée. En vertu de la quatrième relation d'incertitude elle est inversement proportionnelle à la durée de vie de cet état (imprécision dans le temps). Ou encore on peut dire qu'elle est proportionnelle à la probabilité de disparition de l'état quantifié. De même Γ_Q est proportionnel à la probabilité de disparition de l'état par le processus de l'émission Q. C'est une largeur de niveau partielle. On lui donne le nom de largeur photonique dans le cas de l'émission γ et largeur neutronique (Γ_N) lorsqu'on envisage la disparition de l'état par émission d'un neutron. La largeur totale Γ est la somme de toutes les largeurs partielles Γ_Q. Il arrive souvent que la probabilité de l'un des processus l'emporte de beaucoup sur celles des autres. Γ se confond alors pratiquement avec la largeur partielle correspondante. Ainsi dans les cas de capture (n, γ) qui

nous occuperont généralement, l'émission γ est beaucoup plus probable que la réémission du neutron à partir du même niveau excité d'où $\Gamma \# \Gamma_Q$.

De plus dans le domaine d'énergie envisagé $\frac{\lambda'_r}{\lambda}$ est pratiquement égal à l'unité pour toute particule émise avec grande énergie (γ ou α). Les seules variables intervenant dans la formule sont donc E et λ, celle-ci inversement proportionnelle à $\sqrt{E}$ ou à v, vitesse des neutrons incidents. Il découle de ces remarques que la relation de Breit et Wigner entre la section efficace de capture et l'énergie des neutrons lents incidents peut s'exprimer :

$$\sigma \text{ cm}^2 = 1{,}30 . 10^{-18}\left(1 \pm \frac{1}{2i+1}\right) \frac{1}{E_r^{ev}} \frac{\Gamma_N}{\Gamma} \sqrt{\frac{E_r}{E}} \frac{1}{1 + 4\left(\frac{E - E_r}{\Gamma}\right)} \quad (9)$$

les deux derniers facteurs sont seuls à dépendre de la variable E. Le dernier $\frac{1}{1 + 4\left(\frac{E - E_r}{\Gamma}\right)^2}$ qui est proportionnel à la probabilité de capture par unité de temps σv, est une fonction représentée par une courbe de résonance, symétrique par rapport à la droite $E = E_r$ possédant pour cette valeur un maximum d'autant plus aigu que Γ est plus petit ; c'est lui qui explique l'absorption sélective des neutrons de résonance. Le facteur $\sqrt{\frac{E_r}{E}}$ croît indéfiniment lorsque E décroît jusqu'à la valeur 0 ; c'est lui qui explique que les sections efficaces des noyaux pour la capture des *neutrons ralentis* atteignent parfois des valeurs très élevées, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur très supérieur à celui de la surface des noyaux eux-mêmes. Dans ce domaine des neutrons lents, tant que E reste suffisamment faible pour que le facteur de résonance reste pratiquement inchangé (c'est-à-dire à la condition que E soit petit par rapport à l'un au moins des paramètres E_r et Γ) le facteur $\sqrt{\frac{E_r}{E}}$ est le seul qui fasse varier σ. La section efficace est alors inversement proportionnelle à la vitesse des neutrons.

Le *domaine de validité de cette « loi en 1/v »* est très variable. Pour les éléments légers tels que le bore et le lithium les largeurs de niveaux sont grandes (quelques dizaines de milliers de volts). Il en résulte que cette loi simple est valable jusqu'à des énergies relativement élevées, au moins quelques centaines d'électrons-volts. Elle a d'ailleurs été mise à profit pour la détermination des énergies de résonance par la méthode du coefficient d'absorption du bore (29). Pour les éléments moyens ou lourds les largeurs de niveaux sont assez faibles (de l'ordre de 1 ou 0,1 électron-volt). La validité de la loi en $1/v$ dépend de la position du niveau de résonance le plus voisin

de l'énergie de dissociation. Ainsi dans le cas de l'argent il semble bien qu'elle ne soit perturbée que par le niveau de résonance 3 ev, qui n'intervient d'ailleurs que pour une faible part dans la section efficace des neutrons C; on considère donc que la loi en $1/v$ reste valable dans le domaine thermique. Enfin il arrive qu'un noyau possède un niveau de résonance dont l'énergie E_r n'est pas d'un ordre de grandeur très supérieur à l'énergie $KT = \frac{1}{40}$ ev. Le produit σv varie alors d'une façon très appréciable dans le domaine thermique, c'est le cas du cadmium dont le niveau de résonance est positif et du mercure dont le niveau de résonance est négatif.

Nous nous sommes proposé de rechercher s'il y avait lieu de craindre également une variation sensible du produit σv dans le domaine thermique pour des détecteurs usuels de neutrons thermiques : le vanadium, ainsi que le dysprosium et l'or.

2. Vérifications expérimentales de la loi en 1/v pour le bore et l'argent. Effets thermiques observés. — Toutes les méthodes d'expérimentation que nous mettrons en œuvre admettent dans leur principe que la loi en $1/v$ est valable pour l'argent dans le domaine thermique et pour le bore dans le domaine des neutrons lents. C'est pourquoi nous nous attachons à examiner dans quelle mesure cette proposition, établie sur de solides bases théoriques, est confirmée par l'expérience. La meilleure vérification dans le domaine thermique nous paraît être l'expérience dite de la « roue de Rasetti » (31) : la constance du produit σv a été vérifiée à 1 o/o près pour l'argent et le bore alors que le cadmium, dans les mêmes conditions, montrait une variation de 8 o/o. Pour le bore, dans le domaine des neutrons lents, la loi en $1/v$ est justifiée par l'accord satisfaisant entre les valeurs des énergies de résonance qui en ont été déduites et celles obtenues par d'autres méthodes : distribution spatiale des neutrons de résonance dans la paraffine (32), cyclotron modulé (33). A vrai dire cette vérification ne s'étend pas au delà de 3 ev mais nous n'avons en tous cas aucune raison d'ordre expérimental pour rejeter cette conséquence de la théorie [1].

On a cherché également à vérifier la loi en $1/v$ par la mesure de

[1] Note à la correction d'épreuves : Postérieurement à notre travail et à la soutenance de cette thèse, ces bases ont reçu une ample confirmation dans les importants résultats obtenus, grâce à la technique perfectionnée du cyclotron modulé. La loi en $1/v$ est vérifiée pour le bore jusqu'à l'énergie neutronique 50 ev par Bacher, Baker et Mc Daniel (44) et jusqu'à 250 ev par Rainwater et Havens (45). En outre ceux-ci constatent que la section efficace de l'Argent, après correction d'un terme de diffusion suit parfaitement la loi en $1/v$ dans le domaine des neutrons C ; l'influence du premier niveau de résonance (5,1 ev) n'est appréciable que pour les énergies supérieures à 1 ev.

l'effet de température sur la section efficace de capture des neutrons C. Mais on introduit dans le calcul de cet effet une nouvelle hypothèse : que la loi de répartition spectrale des neutrons C est celle de la distribution maxwellienne, ou, plus généralement, s'exprime par une relation de la forme $dN = f\left(\frac{E}{KT}\right) d\left(\frac{E}{KT}\right)$.

Il résulte de cette proposition et de la loi en 1/v que l'épaisseur d'écran produisant une absorption donnée, dans un faisceau de distribution angulaire donnée, varie proportionnellement à la racine carrée de la température absolue du milieu hydrogéné ralentisseur. Les coefficients d'absorption des écrans minces varient dans le rapport inverse. On prévoit ainsi un rapport de 1,9 entre les pouvoirs absorbants des neutrons ralentis à la température ordinaire et à celle de l'air liquide. Au lieu de cela :

Fomin, Houtermans, Leipunsky, Rusinov, Schubnikov (34) trouvent 1,3 pour l'argent,

Fink (35) : 1,37 pour l'argent et 1,32 pour le bore,

Frisch, Halban et Kock (36) : $1{,}50 \pm 0{,}05$ pour l'argent, le lithium et le bore.

Toutefois ces derniers trouvent que la proportionnalité de la section efficace à $\frac{1}{KT}$ est bien vérifiée entre 195° K. et 415° K. Ils admettent que, aux températures plus basses, l'équilibre thermique n'a pas le temps de se réaliser pendant la durée de vie des neutrons libres. En effet le nombre de chocs nécessaires augmente lorsque l'énergie KT décroît ; et cela est d'autant plus sensible que, aux faibles énergies, les chocs sont moins efficaces pour ralentir les neutrons puisque la paraffine se comporte comme un ensemble de corpuscules de masse 14 (groupe CH_2) et non plus comme un ensemble de protons libres. Fomin, etc... (34) sont descendus jusqu'à la température de l'hydrogène liquide (20°4 K.). Le taux d'accroissement prévu pour σ est 3,8. Or il est seulement 2,2 pour l'argent et 1,65 pour le bore.

Nos *propres expériences* ont porté sur des écrans de bore et d'argent interceptant les neutrons ralentis dans la paraffine à la température ordinaire ou à celle de l'azote liquide.

A. Avec écrans de bore. — Ceux-ci sont constitués par du bore pulvérulent déposé en couche mince sur une feuille d'aluminium. Après tâtonnements nous avons adopté la technique suivante pour la *préparation des écrans* : le bore est broyé dans un mortier et mis en suspension dans l'alcool contenant en dissolution un peu de gomme-laque. Une feuille d'aluminium de 2/10 mm. d'épaisseur, formant une surface bien plate, est enduite d'une colle qui a été fortement étendue d'alcool et qui laisse, en séchant, une fine pellicule de vernis. Cette feuille est placée, face vernie vers le haut, au fond d'une petite cuve en cellophane de dimensions légèrement plus grandes reposant

sur une plaque de verre rigoureusement horizontale. Les parois latérales de cette cuve sont formées par les bords de la feuille de cellophane repliée et maintenues par des pinces élastiques aux quatre coins. On y verse alors une suspension alcoolique de bore en poudre, préalablement broyé dans un mortier. L'alcool contient aussi en dissolution un peu de gomme-laque. Lorsqu'il s'est presque complètement évaporé on retire la plaque d'aluminium portant le dépôt de bore encore frais et on applique sur lui une feuille de papier mousseline qui s'incorporant de la gomme-laque, forme une excellente protection (la cellophane ne donne pas d'aussi bons résultats, car, plus sensible aux déformations hygrométriques, elle se boursoufle ou exerce des tensions). Le dépôt de bore est ainsi très uniforme. L'accumulation qui se produit contre les parois de la cuve en raison des phénomènes capillaires n'atteint pas la plaque d'aluminium. A titre d'exemple voici la répartition des densités superficielles des constituants de l'un de nos écrans exprimées en mg./cm² :

Bore, 23. Aluminium, 57. Colle, 0,4. Gomme-laque, 6,5. Papier-mousseline, 1,9.

On en déduit qu'il y a 3 atomes d'hydrogène pour 10 de bore, leur pouvoir de diffusion est 2 o/o du pouvoir absorbant du bore. Les autres éléments ont une action encore plus faible sur les neutrons.

Les *expériences* ont été faites tantôt avec une source de 0,5 g. de radium + beryllium, tantôt avec les neutrons produits par le cyclotron du Collège de France.

a) *Irradiations au cyclotron* (fig. 15). — Deux dispositifs l'un à la température ordinaire, l'autre noyé dans l'azote liquide, sont simultanément irradiés par les neutrons rapides issus de la cible de beryllium. L'un et l'autre comportent les éléments suivants dans l'ordre de leur traversée par les neutrons : un écran de paraffine de quelques centimètres d'épaisseur — éventuellement l'écran de bore — éventuellement un écran de cadmium — le détecteur —, un écran de cadmium qui arrête les neutrons thermiques diffusés par les objets situés derrière. Un couple dont la soudure est prise dans la paraffine permet de contrôler que celle-ci a bien atteint sa température d'équilibre. Dans le dispositif à basse température le détecteur est constitué par les 4 écrans de V_2O_5, *a*, *b*, *c*, *d* (cf. Ire partie, chap. Ier) ; dans le dispositif à température ordinaire, par une lame d'argent de 5/100 mm. d'épaisseur. En outre, un témoin constitué par de l'oxyde de vanadium est placé sur un bloc de paraffine pendant l'irradiation. Celle-ci dure 3 minutes. Les activités des deux détecteurs et du témoin sont alors mesurées à la chambre d'ionisation à plusieurs reprises. On en déduit les activités initiales des détecteurs V 3,74 minutes et Ag 2,3 minutes et on les divise par l'activité initiale du témoin. C'est la différence de ces rapports, obtenus dans les mesures sans cadmium et avec cadmium, qui définit l'intensité du faisceau transmis.

b) *Irradiations à la source* Ra + Be (fig. 16). — Le dispositif est entièrement logé dans un vase Dewar de 7 cm. de diamètre. La source est protégée contre le refroidissement par un petit vase Dewar, spécialement fabriqué à cette intention, lui-même pris dans la paraffine. Celle-ci est limitée par une face plane, parallèle à l'axe du vase,

Dispositifs pour mesures d'absorption dans le bore (effet thermique).

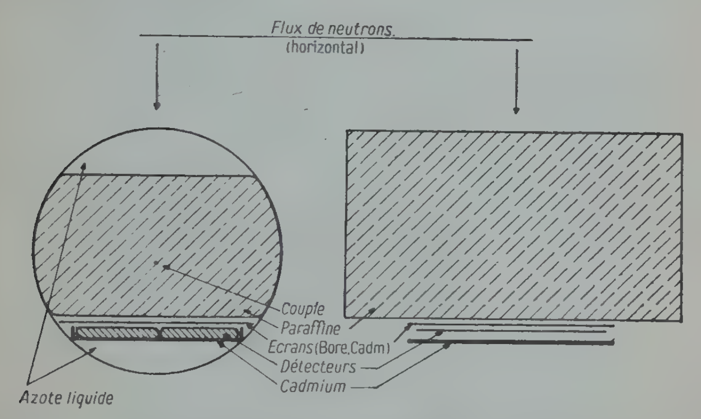


Fig. 15. — Neutrons issus du cyclotron (échelle : réduction de 1/2).

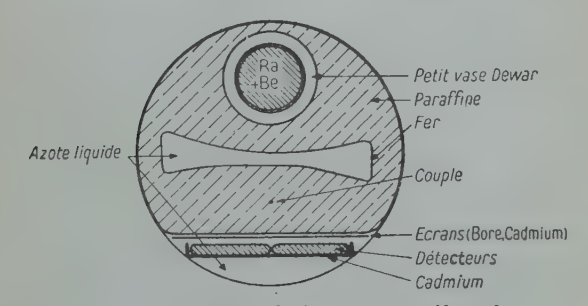


Fig. 16. — Neutrons issus de la source radium-beryllium.

contre laquelle sont logés les écrans et les détecteurs V_2O_5 *a*, *b*, *c*, *d* (voir Ire partie, chap. Ier). Les mesures sont faites soit à la température ordinaire soit à celle de l'azote liquide. A cet effet le dispositif est baigné par l'azote liquide qui pénètre au sein de la paraffine par un étroit canal aux parois de fer. Un couple permet de contrôler la température atteinte. Les détecteurs sont irradiés 5 minutes, puis, après 45 secondes, exposés au compteur pendant 10 minutes. Toutes les mesures sont répétées avec et sans cadmium. La différence des

nombres d'impulsions enregistrées définit l'intensité (de l'ordre de 2 000 en l'absence d'écran).

Les *résultats* sont représentés graphiquement sur la figure 17. Les expériences n'ont pas été poussées au delà du stade de défrichement. Elles permettent seulement de conclure que l'effet thermique existe et que son importance est de l'ordre de grandeur prévu par la théorie.

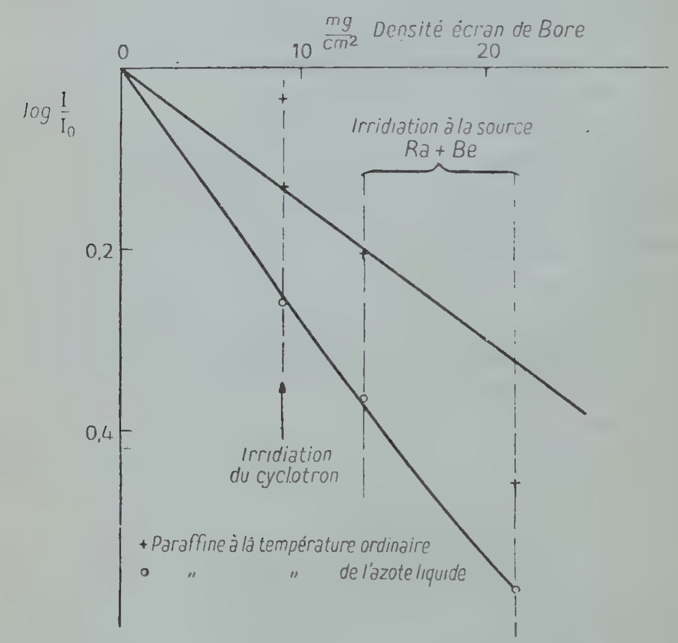


Fig. 17. — Absorption des neutrons C dans le bore.

B. Avec écran d'argent. — Le dispositif utilisé est décrit plus loin (chap. II, 2e méthode, § A) sous l'épithète « asymétrique ». Il est représenté figure 24. Les écrans sont constitués par des lames d'argent métallique. Les *détecteurs* de dysprosium du modèle n° 1 (voir Ire partie, chap. II) sont posés sur les écrans et forment un rectangle de 2 × 4 cm². Ils sont irradiés (avec ou sans écran de cadmium, avec ou sans écran d'argent) pendant 60 minutes et, après un intervalle de 95 secondes, exposés au compteur pendant 108 minutes. Le nombre total d'impulsions enregistrées (environ 20 000 sans écran) définit l'intensité après soustraction de la faible activité des neutrons filtrés par le cadmium. La paraffine est tantôt à la température ordinaire, tantôt à celle de l'azote liquide. Les écrans et les détecteurs restent à la température ordinaire.

Les *résultats* sont représentés graphiquement sur la figure 18. Les deux courbes se déduisent bien l'une de l'autre par dilatation de l'ordonnée « épaisseur d'argent ». Mais au lieu du rapport des racines carrées des températures absolues $\sqrt{\frac{288}{77}} = 1{,}95$ nous trouvons le rapport 1,47, en accord avec Frisch, Halban et Kock (36).

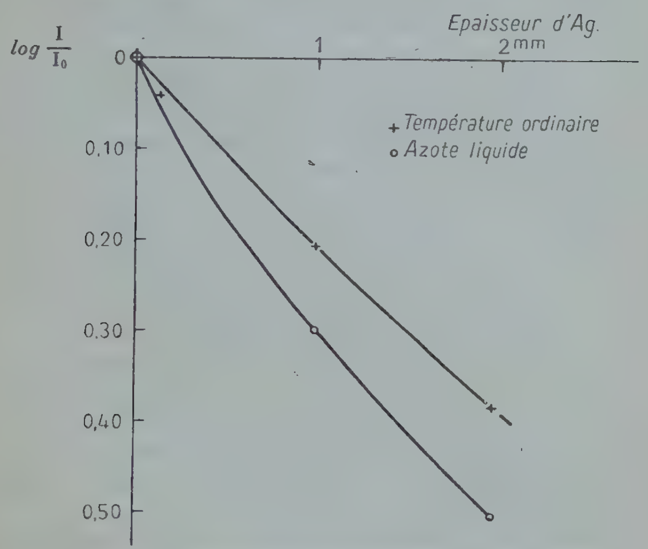


Fig. 18. — Absorption des neutrons C dans l'Ag.

3. Signification des effets thermiques mesurés. — Il ressort de toutes ces expériences, citées ou décrites, que la valeur moyenne de la section efficace de capture d'un élément pour les neutrons C est fonction de la température du milieu ralentisseur mais qu'elle varie moins rapidement que $T^{-\frac{1}{2}}$. On peut chercher à expliquer cet écart en mettant en doute soit l'équilibre de température entre la paraffine et l'azote liquide, soit la loi en $1/v$, soit la distribution maxwellienne des neutrons. Il y a tout lieu d'adopter la dernière hypothèse, conformément au point de vue de Frisch, Halban et Koch développé plus haut. La loi en $1/v$ a en sa faveur de solides arguments ; quant à l'équilibre thermique nous nous en sommes assurés par des expériences préalables : en effet on pourrait mettre en doute que le couple indique vraiment la température de la paraffine. Il pourrait se faire que l'azote liquide s'infiltre jusqu'à lui par des fissures sans avoir refroidi la masse.

Aussi avons-nous étudié le refroidissement d'un bloc de paraffine

coulé dans une boîte de cuivre de $4 \times 4 \times 6$ cm³ qui la protège contre le contact de l'azote liquide : l'équilibre de température était pratiquement réalisé au bout de 15 minutes (or, dans nos expériences le refroidissement préalable de la paraffine dure 1 heure ou 2). D'ailleurs l'allure de la courbe de refroidissement est bien conforme à ce qu'on pouvait prévoir d'après les grandeurs thermiques indiquées dans les tables de constantes, relatives à la paraffine pour la température de l'air liquide : conductibilité calorifique : $0,8.10^{-3}$; chaleur spécifique : 0,16 (dans le système degré, cm., g., sec.). Ainsi un bloc de paraffine de l'ordre de 100 cm³ dont la surface est en équilibre avec l'azote liquide ne peut conserver au delà d'une dizaine de minutes une température différente, à la précision qui nous intéresse ici ; et le doute que nous avons formulé plus haut ne peut subsister.

Nous admettrons donc les conclusions suivantes :

La température du milieu hydrogéné où sont ralentis les neutrons est un facteur qui fait varier la composition spectrale du groupe C.

La variation corrélative du pouvoir de pénétration des neutrons ne peut servir à vérifier si l'absorbant suit la loi en $1/v$ mais plutôt elle permet de mesurer dans quelle proportion varie la vitesse des neutrons, si l'on sait par ailleurs que la loi en $1/v$ est valable. D'après les expériences de Frisch, Halban et Koch, ainsi que d'après les nôtres :

a) *Lorsque la paraffine passe de la température ordinaire à celle de l'azote liquide, l'ensemble des vitesses des neutrons est réduit dans le rapport 1,5 à 1 (au lieu du rapport 1,95 à 1). Les énergies sont réduites dans le rapport 2,25 à 1.*

b) *Au-dessus de la température ordinaire les énergies varient proportionnellement à la température absolue.*

Nous mettons à profit cet effet (Chap. II, 2e méthode) pour étudier quelques détecteurs de neutrons en comparant leurs *activations* par les neutrons thermiques à différentes températures. D'autres auteurs ont utilisé une méthode voisine, valable seulement pour les éléments à forte section efficace, en comparant les variations de leur *pouvoir absorbant :*

Fink (35) trouve que, en refroidissant la paraffine de la température ordinaire à celle de l'air liquide, on multiplie la section efficace :

a) pour Li, B, Ag, I, par des coefficients variant entre 1,20 et 1,32 ;

b) pour Cd et Sm, respectivement par 1,07 et 0,96 ;

c) pour Gd et Hg, respectivement par 1,41 et 1,36.

Ainsi sont décelés les effets des niveaux de résonance proches de l'énergie thermique : au-dessus pour Cd et Sm, au-dessous pour Gd et Hg.

Ramm (37) utilisant une autre méthode d'absorption indique les valeurs suivantes pour les rapports des sections efficaces de capture des neutrons C engendrés à 23° C. et à 200° C.

a) pour B et Ag respectivement : 1,29 et 1,24 ;
b) pour Cd : 0,96 ;
c) pour Gd et Hg respectivement : 1,43 et 1,34.

Le parallélisme frappant entre ces deux séries de mesures effectuées dans des conditions différentes par des méthodes différentes montre qu'*on peut faire confiance à l'effet de température pour mettre en évidence au moins les fortes exceptions à la loi* $\sigma v =$ *constante*. Le cadmium, par exemple, manifeste des différences de l'ordre de 20 ou 30 o/o par rapport aux éléments qui suivent cette loi.

Signalons enfin les expériences de Rietzler (38) sur le pouvoir absorbant des terres rares à 293° K. et 500° K. :

a) pour Dy, la variation de σ mesurée est pratiquement égale à la variation calculée ;

b) pour Sm, la variation de σ mesurée est 0,33 fois à la variation calculée ;

c) pour Eu, Gd, la variation de σ mesurée est 1,5 fois la variation calculée.

CHAPITRE II

Méthodes d'expérimentation et résultats.

Les modes d'investigation que nous avons employés pour vérifier si la loi en $1/v$ s'applique au vanadium, puis au dysprosium et à l'or, reposent tous sur le même principe : on irradie par des flux de neutrons lents ayant des répartitions spectrales différentes d'une part l'élément à étudier, d'autre part un élément de référence, argent ou bore. Suivant que les activités de l'un et de l'autre varient ou non dans le même rapport on peut déduire qu'ils suivent ou non la même loi de variation de la section efficace. Les modifications de répartition spectrale des neutrons sont obtenues soit par des absorbants (bore, cadmium, cadmium + bore), soit par effet thermique.

D'une façon plus précise, l'activité d'un détecteur mince est proportionnelle à $\rho\sigma v$ (ρ densité des neutrons, σ section efficace, v vitesse des neutrons). On en déduit :

a) L'efficacité moyenne des neutrons est proportionnelle à la moyenne du produit σv.

b) L'activité du détecteur de référence, pour lequel $\sigma v =$ constante, est proportionnelle au nombre de neutrons présents à un instant donné dans l'unité de volume du détecteur.

c) Le rapport de l'activité du détecteur étudié à celle du détecteur de référence varie comme la moyenne du produit σv relatif à l'élément étudié.

Il sera particulièrement indiqué d'exprimer les résultats par la variation de $(\sigma v)_{moyen}$ en fonction de l'énergie moyenne des neutrons. En effet, nous savons que σv varie en fonction de E suivant une loi de résonance $\sigma v \approx \frac{1}{(E - E_r)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}$. Dans le domaine des énergies thermiques qui sont généralement beaucoup plus petites que E_r, et même plus petite que Γ, la variation de σv peut presque toujours être considérée comme linéaire en fonction de E ; $(\sigma v)_{moyen}$ est alors égal à la valeur vraie de cette fonction pour E_{moyen}.

1re méthode. — Comparaison des courbes d'absorption dans le bore des neutrons C détectés par V et Ag

Les neutrons sont d'autant plus absorbés par le bore qu'ils sont plus lents. Le faisceau transmis a donc une énergie moyenne croissante en fonction des épaisseurs de bore. Une absorption plus faible avec le détecteur V indiquerait que les neutrons plus rapides sont relativement plus absorbés par lui que par Ag.

Dispositifs et mesures. — La source de neutrons est toujours placée au sein d'une masse de paraffine, qui envoie des neutrons thermiques sur les détecteurs. Dans la première série d'expériences la surface de paraffine émettrice est une face plane de grandes dimensions qui irradie le détecteur sous toutes les incidences ; dans la deuxième, elle est limitée à des dimensions relativement petites et le rayonnement est canalisé.

A. Dispositif non canalisé (fig. 19). — Les neutrons sont produits soit par une source de photoneutrons du beryllium engendrés par le rayonnement de γ de 1 g. de radium, soit par des sources de radon + beryllium de quelques centaines de millicuries préparées par M. Walen à l'Institut du Radium, soit enfin par une source de radium + beryllium de 500 millicuries. Une épaisseur de paraffine de 3 ou 4 cm. sépare la source de la surface émettrice de neutrons C.

Les *écrans* sont constitués par des plaques de verre pyrex de 6 × 10 cm. Le taux de bore admis est celui qui nous a été indiqué par le fabricant soit 3,66 o/o. Le pouvoir absorbant des autres éléments dû principalement à la diffusion, a été évalué à 7 o/o de celui du bore d'après les valeurs des sections efficaces données par Goldhaber et Briggs (39) et d'après la géométrie du dispositif. Des écrans constitués par des dépôts de bore pur sur aluminium ont été parfois ajoutés aux plaques de pyrex. Leurs densités superficielles sont faibles (3,6 mg./cm² et 8,9 mg./cm²).

Les *détecteurs* occupent une position invariable sur un léger support en aluminium ; ils forment une surface d'environ 7 × 5 cm².

Deux détecteurs d'argent métallique de densités superficielles

Dispositifs pour mesures d'absorption dans le bore (rôle du détecteur).

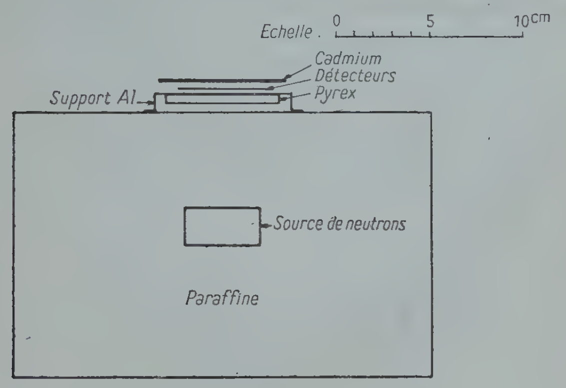


Fig. 19. — Faisceau ouvert.

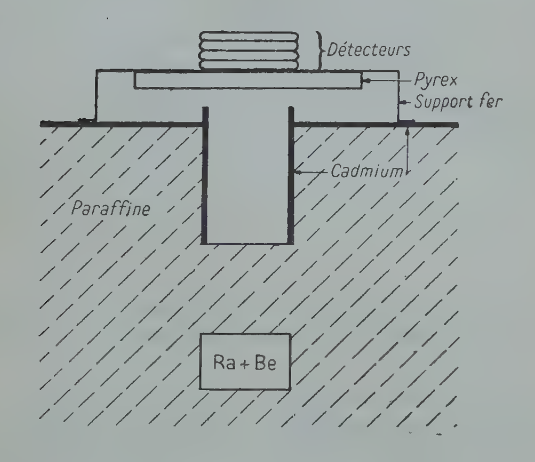


Fig. 20. — Faisceau canalisé (échelle : réduction de 1/2).

0,06 g./cm² et 0,53 g./cm² sont utilisés. Dans deux séries d'expériences leur activité de période 2,3 minutes, est mesurée au compteur ; pour cela elles sont pliées en forme de rouleau d'un diamètre déterminé. Dans une troisième série la lame de 0,53 g./cm³ est étu-

diée à la chambre d'ionisation. L'activité est définie par la déviation du fil de l'électromètre produite entre la 9e et 69e seconde qui suivent la fin de l'irradiation. La période de 22 secondes joue alors un rôle prépondérant. Bien entendu l'intensité est toujours obtenue par soustraction des activités avec et sans cadmium ; des précautions sont prises pour éliminer l'influence des pertes dans la numération des impulsions du compteur. Aucune différence systématique ne se révèle entre ces trois séries d'expériences.

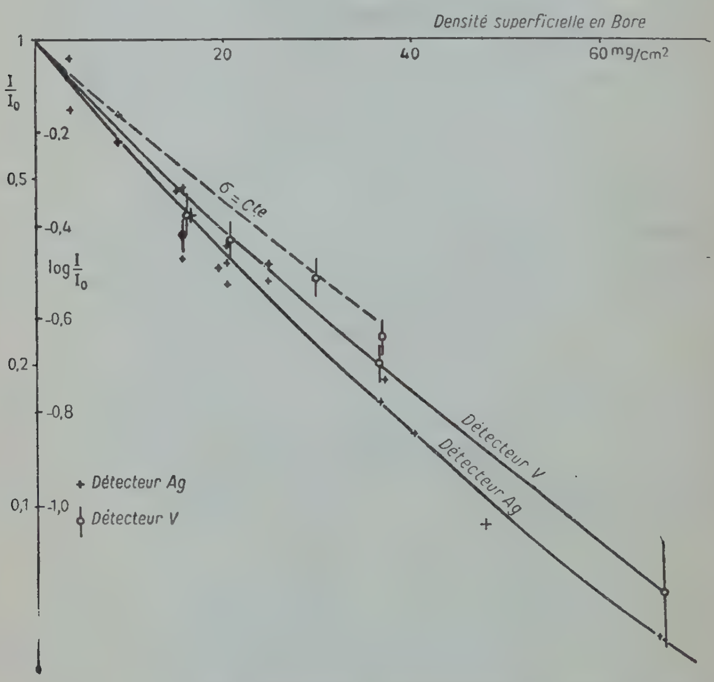


Fig. 21. — Courbe d'absorption des neutrons C dans le bore (pyrex Flux non canalisé).

Les *détecteurs de vanadium* sont supportés par trois volets de fer reliés par des rubans cellulosiques formant charnières. Ils sont obtenus en laissant déposer sur ces lames de fer de l'oxyde de vanadium en suspension dans du xylène contenant en dissolution du baume du Canada ; les dépôts sont ensuite recouverts de cellophane. Leur densité superficielle moyenne en V_2O_5 est 80 mg./cm². Après irradiation de 10 minutes ce système de volets est plié autour du compteur qui sert à mesurer l'activité acquise. Celle-ci est définie par le nombre d'impulsions enregistrées pendant 11,5 minutes (environ

3 périodes) qui suivent l'irradiation après un intervalle de 1/2 minute. L'activité acquise à travers un écran de cadmium est soustraite.

Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 21. Les erreurs statistiques prévues sont indiquées pour le vanadium par des segments de droite verticaux.

B. DISPOSITIF CANALISÉ (fig. 20). — Les neutrons sont engendrés par la source de Ra + Be 500 millicuries. Le bloc de paraffine est creusé d'un « puits » de section carrée (23 mm. de côté) dont le fond est proche

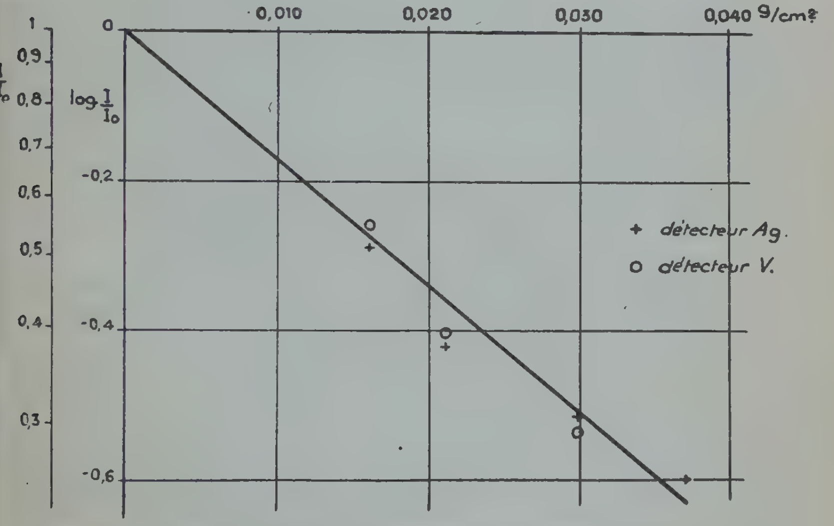


Fig. 22. — Courbe d'absorption des neutrons C par B.-Flux canalisé.

de la source, c'est-à-dire dans une région de grande densité de neutrons thermiques. Elle constitue une surface émettrice de forte « brillance ». Partout ailleurs la paraffine est couverte de cadmium y compris les parois latérales de la cavité [1]. Les détecteurs, de même surface que la section du canal, sont placés au-dessus, à une distance moyenne de 5 cm. du fond. Avec une telle géométrie, les neutrons C parviennent au récepteur sous des incidences θ toujours faibles. Le trajet d'un rayon dans l'écran est proportionnel à $\frac{1}{\cos \theta}$. Nous avons

[1] Le rôle de la paraffine qui entoure le canal est de retenir les neutrons, de maintenir ainsi une forte densité près de la source tout en diminuant le flux de neutrons qui parviendraient au détecteur à travers le cadmium.

calculé que la moyenne de ce facteur est de 1,037. Il suffit de multiplier par ce coefficient l'épaisseur d'écran pour être ramené au cas d'un rayonnement le traversant normalement. Les écrans sont les mêmes plaques de pyrex que précédemment. Nous utilisons 4 détecteurs superposés : α, β, γ, δ, pour l'argent et a, b, c, d, pour le vanadium (voir Ire partie, chap. Ier) et comme ceux-ci ont une épaisseur non négligeable, les écrans d'argent sont haussés de 5 mm. pour que la position moyenne soit la même dans les deux cas. Les résultats sont indiqués graphiquement sur la figure 22.

Interprétation des résultats. — Avec l'un et l'autre dispositifs les différences entre les pouvoirs de transmission définis par le vanadium et l'argent ne paraissent pas supérieures aux écarts accidentels. Toutefois avec le dispositif A (non canalisé) la courbe qui représente le mieux l'ensemble des résultats pour le vanadium est légèrement au-dessus de celle relative à l'argent. Les valeurs de $\log \frac{I}{I_0}$ diffèrent de 10 o/o environ. Examinons ce qu'un tel écart signifie quant à la variation du produit σv. Cela nous donnera une idée de la précision avec laquelle la loi en $1/v$ est garantie par cette expérience.

a) Calculons d'abord ce que serait cet écart pour un détecteur de section efficace indépendante de v. Son activité varierait comme la fonction $F(\lambda) = \int^{\infty} x^3 e^{-x^2} e^{-\frac{\lambda}{x}} dx$ tandis que celle de l'argent varie comme $G(\lambda) = \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} e^{-\frac{\lambda}{x}} dx$, λ représente l' « épaisseur efficace » de l'écran de bore $\lambda = nl\sigma_{KT}^{bore}$ (n : nombre d'atomes de bore par centimètre cube d'écran ; l : trajet effectué par les neutrons dans l'écran) ; x est la vitesse des neutrons exprimée en prenant comme unité leur vitesse la plus probable dans la distribution maxwellienne.

Remarque I. — En toute rigueur il faudrait tenir compte des différentes inclinaisons des noyaux sur la normale à l'écran. Au lieu de la fonction $e^{-\frac{\lambda}{x}}$, il faudrait faire figurer dans les expressions de F et G la fonction $C\left(\frac{\lambda}{x}\right) = \int^1 P(u) e^{-\frac{\lambda}{xu}} du$. $P(u)$ représentant la probabilité pour que $\cos\theta$ soit compris entre u et $u + du$, ou encore $C\left(\frac{\lambda}{x}\right) = e^{-\frac{\lambda}{x}f}$, f étant un facteur de correction variable. Amaldi et Fermi (32) ont donné la représentation graphique de la fonction C dans le cas où la surface émettrice de paraffine peut être considérée

comme un plan indéfini avec une densité uniforme en neutrons thermiques (ce qui n'est pas le cas dans nos expériences) :

$$C\left(\frac{\lambda}{x}\right)=\int^{1}\frac{1+\sqrt{3}u}{1+\sqrt{3}/2}\,e^{-\frac{\lambda}{xu}}\,du$$

et Frisch (40) a publié les variations de f en fonction de l'absorption pour différents dispositifs géométriques. Il apparaît que l'on ne commet pas une erreur considérable en assimilant la fonction C à une exponentielle (ou f à une constante) dans les limites de variation entraînées par la distribution maxwellienne de x ; et c'est précisément en cela que consiste notre approximation qui nous permet d'utiliser les calculs de Bethe pour l'évaluation de G. Elle nous conduit à une valeur corrigée : $\lambda_{corr}=\lambda f$ qui sera utilisée dans l'expression de F. C'est le seul moyen pratique de conduire ce calcul. Il est ici très suffisamment précis.

Remarque II. — $\frac{F}{G}$ est égal à la vitesse moyenne des neutrons filtrés par l'écran de bore et nous renseigne ainsi sur la composition du faisceau transmis.

Nous avons fait le calcul pour l'écran tel que $\left(\frac{I}{I_0}\right)_{Ag}=\frac{G(\lambda)}{G(0)}=0{,}170$ (au delà de ce point les données de l'expérience n'ont plus grande précision). λ peut se déduire de la courbe donnée par Bethe (28, p. 136) qui représente en fonction de $\frac{I}{I_0}$ non pas λ, mais la grandeur $\frac{E_{eff}}{KT}=(x_{eff})^2$ tel que $\log\frac{I}{I_0}=\frac{-\lambda}{x_{eff}}$. On obtient ainsi : $x_{eff}=1{,}12$, $\lambda=-\log \text{nep. } 0{,}170\times 1{,}12=1{,}985$.

L'intégrale F(1,985) a été évaluée par nous graphiquement à 0,123. D'où :

$$\frac{F(1{,}985)}{F(0)}=\frac{0{,}123}{0{,}500}=0{,}246.$$

Ainsi avec un détecteur dont la section efficace de capture serait invariable, $\frac{I}{I_0}$ serait 0,246 au lieu de 0,170 avec l'argent. Le rapport des logarithmes est $\frac{0{,}609}{0{,}770}=0{,}79$. *Or avec le vanadium ce rapport est au moins 0,9.* Nous avons tracé en pointillé sur le graphique de la figure 21 la courbe d'absorption qui est prévue pour le détecteur dont σ serait constant. On voit que la méthode est peu sensible.

Enfin, d'après la remarque II faite plus haut, la réduction d'intensité de 1 à 0,17 fait croître la vitesse moyenne de $\frac{F(0)}{G(0)}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}=1{,}13$ à $\frac{F(1{,}985)}{G(1{,}985)}=\frac{0{,}123}{\frac{\sqrt{\pi}}{4}\times 0{,}170}=1{,}64$ soit dans le rapport 1,45. Comme le spec-

tre du faisceau transmis est relativement moins étendu que celui du faisceau initial, le rapport des énergies moyennes est inférieur au carré de cette valeur soit 2,1.

$$E < 2{,}1\ E_0 = 2{,}1 \times \frac{3KT}{2}.$$

D'autre part, $(\overline{x^2})_{moy} > (\overline{x_{moy}})^2$; le premier terme est l'énergie exprimée en unité KT ; le second est $\left(\frac{F}{G}\right)^2 = 1{,}64^2 = 2{,}7$.

$$E > 2{,}7KT = 1{,}8.\frac{3KT}{2}.$$

L'énergie moyenne du faisceau transmis est donc $1{,}9 \pm 0{,}1$ fois l'énergie moyenne des neutrons thermiques. Cela définit le domaine d'investigation de ces expériences.

b) Les courbes en coordonnées semi-logarithmiques étant presque des droites, les pentes des tangentes à l'origine (autrement dit les coefficients d'absorption initiaux) sont entre eux comme les ordonnées, soit dans un rapport qui diffère de l'unité par 0,1 au plus. Ce rapport peut être évalué en fonction de $\frac{d(\sigma v)}{dE}$ dans le domaine thermique. Soit $p = p_0\left(1 + q\left[\frac{E}{E_0} - 1\right]\right)$ le développement, limité à ses deux premiers termes, de la probabilité de capture dans l'unité de temps, $p = \sigma v$, autour de l'énergie moyenne $E_0 = \frac{3}{2}KT$, ou encore :

$$p = p_0\left(1 + q\left[\frac{2x^2}{3} - 1\right]\right).$$

L'activité du détecteur est $I(\lambda) \approx \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} e^{-\frac{\lambda}{x}} p\,dx$:

$$\left(\frac{d \log I}{d\lambda}\right)_{\lambda=0} = -\frac{\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} \frac{1}{x} p\,dx}{\int_0 x^2 e^{-x^2} p\,dx}.$$

En remplaçant p par sa valeur en fonction de x on fait apparaître des intégrales définies classiques dans la théorie cinétique des gaz. On en tire : $-\frac{d \log I}{d\lambda} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{q}{3}\right)$.

Pour Ag on a $q = 0$. Le rapport des coefficients d'absorption initiaux est donc $1 - \frac{q}{3}$. Puisque $\frac{q}{3} \leqslant 0{,}1$, on a pour le Vanadium : $q \leqslant 0{,}3$.

Conclusion. — Pour la discussion finale nous retiendrons des résultats obtenus par la 1re méthode que σv est : ou bien constant ou bien fonction croissante de E avec une pente inférieure à $0{,}3\,\frac{p_0}{E_0}$. L'énergie moyenne varie de E_0 à environ $2E_0$. Au cours de ces expériences, l'augmentation relative de σv est donc au plus 0,3.

2e MÉTHODE. — EFFET THERMIQUE SUR LA CAPTURE DES NEUTRONS

Nous avons examiné dans le chapitre précédent ce qu'on peut attendre d'une modification de la température du milieu hydrogéné ralentisseur. L'énergie cinétique moyenne du groupe C varie proportionnellement à la température absolue au-dessus de 195° et décroît moins rapidement aux températures plus basses. On possède ainsi un moyen de soumettre plusieurs éléments à des flux de neutrons de composition spectrale différente et de comparer les variations de leurs sections efficaces à celle de l'ARGENT considéré comme élément de référence parce que obéissant à la loi en $1/v$.

Pour les mesures de section efficace on peut faire appel soit à des méthodes d'ABSORPTION, soit à des méthodes d'ACTIVATION Elles ne donnent d'ailleurs pas les mêmes renseignements si l'élément est un mélange de plusieurs isotopes (cas du dysprosium). La section efficace de capture indiquée par les premières est une moyenne relative au mélange isotopique, celle indiquée par les secondes est propre à un isotope unique conduisant à un noyau radioactif de période donnée.

Le procédé le plus simple consiste en des mesures d'*absorption par interposition d'écrans* entre une source de neutrons et un détecteur. Il conduit à la section efficace de capture augmentée de la totalité ou d'une fraction de la section efficace de diffusion suivant le dispositif géométrique. Il n'est donc applicable au problème qui nous occupe que dans la mesure où la diffusion peut être négligée par rapport à la capture. Tel n'est pas le cas du vanadium pour lequel les deux processus ont des probabilités du même ordre. De plus, en pratique, le vanadium se présente combiné à d'autres éléments qui interviennent, eux aussi, par leur section efficace de diffusion. Ainsi dans le composé le plus courant, V_2O_5, la diffusion est 2,5 fois plus probable que la capture par le noyau V. L'effet de température sur celle-ci serait masqué et il serait impossible d'en tirer une conclusion, le calcul lui-même exigeant trop de données insuffisamment connues. Rappelons que Rietzler (38) a utilisé ce procédé pour le dysprosium dont la section efficace est élevée (voir Chap. Ier-2°). Seul parmi les terres rares étudiées cet élément manifeste, entre les températures absolues 293° et 500°, la variation de section efficace conforme à la loi en $1/v$.

Pour le vanadium il nous est loisible d'utiliser, soit des procédés de mesure d'*absorption dans lesquels la section efficace de diffusion n'intervient pas* (telles que la méthode de la solution de Lapointe et Rasetti (57) et la méthode utilisée par Volz (2), Ramm (37), etc..., dans laquelle la couche absorbante est plongée dans la paraffine), soit des mesures d'*activation*. Nous avons entrepris des expériences dans

l'une et l'autre voie, nous maintenant en définitive dans la seconde. Celle-ci seule a d'ailleurs pu nous donner des indications intéressant le dysprosium en tant que détecteur de neutrons.

Le principe de la méthode est le suivant :

Les détecteurs à étudier sont irradiés dans les mêmes conditions par des sources de neutrons thermiques à températures différentes. Pour chacun d'eux les activations aux neutrons C varient comme :

$$\int \sigma v \rho(E) dE$$

($\rho(E)$ désigne la loi de répartition des neutrons C en fonction de leur énergie E. *Dans tout ce chapitre ces activations seront notées* $(M)_T$ *pour l'élément de symbole* M *et la paraffine à la température absolue* T). $(M)_T$ doit varier proportionnellement à $(Ag)_T$ si l'élément M suit la loi en $1/v$. La connaissance de l'effet thermique sur la composition du groupe C n'intervient que pour évaluer l'étendue du domaine d'énergie exploré.

Si cette proportionnalité n'est pas respectée, l'expérience peut être interprétée ainsi :

$$\frac{(M)_T}{(Ag)_T} = \frac{\int \sigma_M v \rho(E) dE}{\sigma_{Ag} v \int \rho(E) dE} \text{ (puisque } \sigma_{Ag} v \text{ est constant)}$$

$$= \frac{1}{\sigma_{Ag} v} \times \text{valeur moyenne de } \sigma^M v \text{ pour la distribution T.}$$

$$\frac{(M)_{T_1}/(Ag)_{T_1}}{(M)_{T_2}/(Ag)_{T_2}} = \text{rapport des valeurs moyennes de } \sigma_M v \text{ pour les distri-}$$

butions aux températures T_1 et T_2.

Ce rapport est également celui des valeurs vraies de $\sigma_M v$ *pour les valeurs moyennes de* E *aux températures* T_1 *et* T_2, *dans la mesure où* $\sigma_M v$ *peut être considéré comme linéaire en fonction de* E. Cette approximation est souvent suffisante. Nous avons vu en effet (Chap. Ier, relation (9)) que la variation de σv est de la forme $\frac{1}{1 + 4(E - E_r)^2/\Gamma^2}$. Cette fonction ne présente rien de remarquable pour $E = 0$ et le domaine thermique est relativement étroit, souvent plus étroit que la largeur du niveau.

En pratique nous avons fait deux séries distinctes d'expériences. Dans la première, la paraffine passe de la température ordinaire à celle de l'azote liquide (77° K.), dans la seconde, de la température ordinaire à 640° absolus (peu en dessous de l'ébullition). Dans l'une et l'autre la section efficace moyenne d'un détecteur obéissant à la loi en $1/v$ varie dans le rapport 1,5. Mais la deuxième est un moyen plus sensible pour déceler les écarts par rapport à cette loi puisqu'ils sont approximativement proportionnels aux variations d'énergie, ainsi que

nous venons de le remarquer, et l'élévation de température augmente considérablement les énergies thermiques. Cela apparaît dans la figure 23 où sont représentées les distributions maxwelliennes en fonction de la variable énergie cinétique pour les températures 640° K., 288° K. et 77° K. :

$$\frac{dN}{d(E/KT)} = C^{te}.\left(\frac{E}{KT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{E}{KT}\right)}.$$

Le refroidissement ne peut que rétrécir le domaine des neutrons thermiques déjà relativement étroit, et encore nous savons (Chap. Ier, § 3°) que cette modification est moins importante que celle prévue

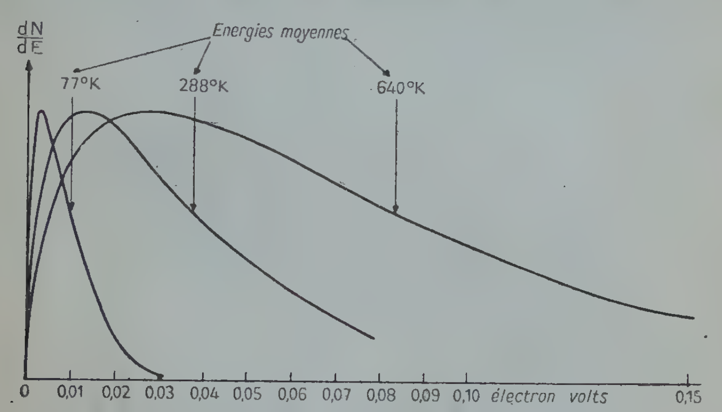


Fig. 23. — Distribution maxwellienne des énergies cinétiques aux températures 77° K., 288° K., 640° K.

par la distribution maxwellienne. Bref, lorsque la température absolue passe de 288° à 640° l'énergie des neutrons est multipliée par 2,2, soit un accroissement de 120 o/o, tandis que, entre 288° et 77°, elle est divisée par $(1,5)^2$ (empirique), soit une diminution de 55 o/o.

Remarque. — L'activation de l'argent, telle que nous la mesurons en pratique, est un mélange de celles des deux isotopes, de périodes 22 secondes et 2,3 minutes. Cela est sans importance puisque les deux processus de capture satisfont à la loi en $1/v$.

A. Expériences a la température ordinaire et a celle de l'azote liquide. — La paraffine est coulée dans un vase Dewar. Elle est tantôt à la température ordinaire, tantôt refroidie par contact direct avec l'azote liquide, qui pénètre au fond du vase par des cheminées ménagées le long des parois. Sa température est contrôlée par un couple noyé dans la partie où sont engendrés les neutrons thermiques parvenant au détecteur. Le refroidissement est achevé au bout de

1 heure ou 2. Ainsi que nous l'avons montré au Chapitre Ier (§ 3°) il n'est pas douteux que toute la masse ait pratiquement atteint l'équilibre thermique. Il suffit alors de la maintenir immergée en versant de temps à autre de l'azote liquide. La source de neutrons (mélange de 0,5 g. de radium et de béryllium scellé dans un cylindre de nickel) est placée dans un petit vase Dewar spécialement fabriqué à son intention et pris dans le bloc de paraffine. Un courant d'air y circule afin d'empêcher le refroidissement de la source. Les détecteurs sont placés à l'air libre. Leur activité est mesurée au compteur.

Deux dispositifs ont été successivement employés.

a) *Dispositif asymétrique représenté figure 24.* — Le petit vase Dewar contenant la source pénètre obliquement dans la paraffine.

Dispositifs pour paraffine refroidie.

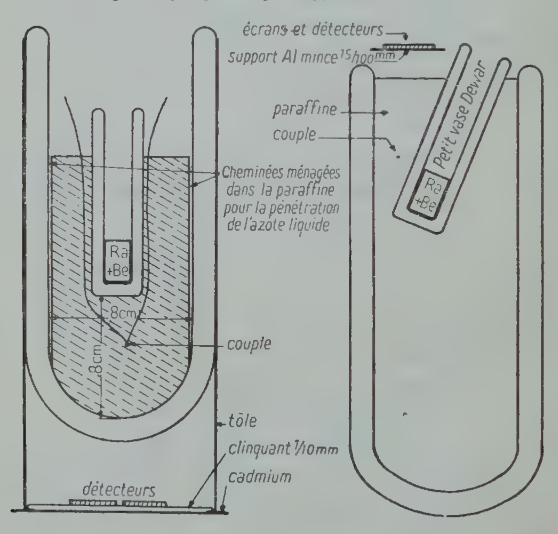


Fig. 25. Dispositif symétrique.

Fig. 24. Dispositif asymétrique.

(Echelle : réduction au 1/4).

Les détecteurs sont au-dessus, placés sur un support en aluminium mince dans une position repérée. Ce sont les modèles αβγδ pour l'argent, *abcd* pour le vanadium (voir 1re Partie, Chap. Ier) de dimensions 2,2 × 2,3 cm². Tantôt un seul détecteur est utilisé, tantôt quatre à la fois, formant un rectangle de dimensions doubles. Dans ce deuxième cas la densité de neutrons ne peut être considérée comme uniforme sur toute leur surface, ce qui n'est pas un obstacle à l'emploi de la méthode. D'ailleurs les résultats des deux séries de mesures sont concordants.

Définition des activations. — Les détecteurs, V ou Ag, sont irradiés de 0 à 7 minutes, puis exposés au compteur de 7 min 30 sec à 15 minutes. L'activation est définie par le nombre total d'impulsions enregistrées. L'expérience est répétée en masquant le détecteur avec un écran de cadmium d'épaisseur 1/2 mm. ; la différence entre les deux mesures est la grandeur $(M)_T$.

Le résultat à connaître finalement est le rapport $\frac{(V)_{77}/(Ag)_{77}}{(V)_{288}/(Ag)_{288}}$. Seule cette combinaison de huit mesures possède une signification intéressante. Pour représenter l'ensemble des expériences sur un graphique à deux dimensions, qui permette de rendre compte de la dispersion, nous avons porté sur la figure 26 des droites parallèles aux axes des coordonnées, les unes ayant pour abscisse $(V)_{288}/(Ag)_{288}$, les autres ayant pour ordonnée $(V)_{77}/(Ag)_{77}$. Chacune de ces valeurs est déduite des mesures faites à l'une ou l'autre température au cours d'une même journée, ce qui garantit une certaine homogénéité. Le rapport final est indiqué par la pente de la droite joignant l'origine au point ayant pour coordonnées les moyennes pondérées de ces valeurs. Il

		Azote liquide			Température ordinaire					
		Activation (1) sans Cd	Activation (1) avec Cd	$(M)_{77}$	Activation (1) sans Cd	Activation (1) avec Cd	$(M)_{288}$	$\frac{(M)_{77}}{(M)_{288}}$	Erreur	$\frac{(M)_{77}/(M)_{288}}{(Ag)_{77}/(Ag)_{288}}$
1 détecteur	Ag Nombre de mesures.	9	6		9	6		1,23	12 0/0	1,11 ± 0,14
	Ag Moyennes	771	437	334	694	422	272			
	V Nombre de mesures.	11	3		7	4		1,36	6 0/0	
	V Moyennes	556	167	389	445	160	285			
4 détecteurs	Ag Nombre de mesures.	4	4		4	4		1,08	9 0/0	1,11 ± 0,10
	Ag Moyennes	2 134	1 202	932	2 023	1 159	864			
	V Nombre de mesures.	3	4		4	4		1,20	5 0/0	
	V Moyennes	1 344	311	1 033	1 166	308	858			

(1) Exprimée par le nombre d'impulsions enregistrées.

vaut 1,13 pour les mesures avec 1 détecteur, 1,12 avec 4 détecteurs.

Une autre manière de grouper les résultats consiste à faire séparément la moyenne de chacune des huit grandeurs qui interviennent dans le rapport final. Les résultats sont indiqués dans le tableau page 619.

Pour chaque moyenne l'erreur quadratique moyenne est évaluée de deux façons différentes : par la statistique, à partir du nombre total d'impulsions enregistrées, et empiriquement à partir de la dispersion des résultats autour de la moyenne : la plus forte de ces deux erreurs calculées est conservée.

b) *Dispositif symétrique, représenté figure 25.* — Celui-ci a paru préférable surtout parce que l'obstacle de 8 cm. de paraffine entre la source et le détecteur y est assuré sans défaut. Dans ces conditions on peut admettre que le ralentissement des neutrons est aussi complet qu'il peut l'être.

Les détecteurs sont placés sous le vase Dewar, fixés par des glissières à des feuilles de cuivre, dans une position constante par rapport à la monture du vase. Ils sont toujours au nombre de 4 formant un rectangle d'environ 4,5 cm. sur 4,6 cm. Le tout repose sur une paillasse, à une place déterminée, par l'intermédiaire d'une feuille de cadmium interposée ; ainsi les seuls neutrons thermiques qui parviennent aux détecteurs sont issus du bloc de paraffine. L'écran de cadmium, par lequel est défini le groupe C, a une épaisseur de 1 mm.

Définitions des activations des détecteurs (ceux qui sont désignés par des lettres sont décrits dans la Ire partie, chap. Ier).

Argent $\lambda\mu\nu\xi$. Irradiation de 0 à 7 minutes.
Exposition au compteur de 7 min. 40 sec. à 15 minutes.

Vanadium *abcd*. Irradiation de 0 à 10 minutes.
Exposition au compteur de 10 min. 40 sec. à 20 minutes.

Pour V comme pour Ag l'activité est le nombre total des impulsions enregistrées.

Dysprosium MNOP. L'irradiation dure environ 1 heure.

Ces mesures au compteur sont faites à plusieurs reprises dans les heures qui suivent. Elles permettent de tracer la droite de décroissance en coordonnées semi-logarithmiques (période admise 2,3 heures) et d'en déduire le nombre théorique d'impulsions par minute enregistré 1 heure après l'instant moyen de l'irradiation. Ce nombre, divisé par la durée de l'irradiation exprimée en heures, représente l'activation. Cette grandeur est indépendante de la durée de l'irradiation tant que celle-ci reste assez petite par rapport à la période, en pratique il suffit largement qu'elle soit inférieure à 0,7 période. Cela résulte du calcul développé à propos de la mesure de période du vanadium (IIe Partie,

chap. Ier) dans lequel nous avons montré que la valeur moyenne de $e^{-\lambda t}$ dans un tel intervalle pouvait se confondre avec $e^{-\frac{\lambda t}{2}}$.

Or. Les détecteurs sont formés de trois feuilles d'or superposées formant une couche de densité superficielle de 280 mg./cm²; en

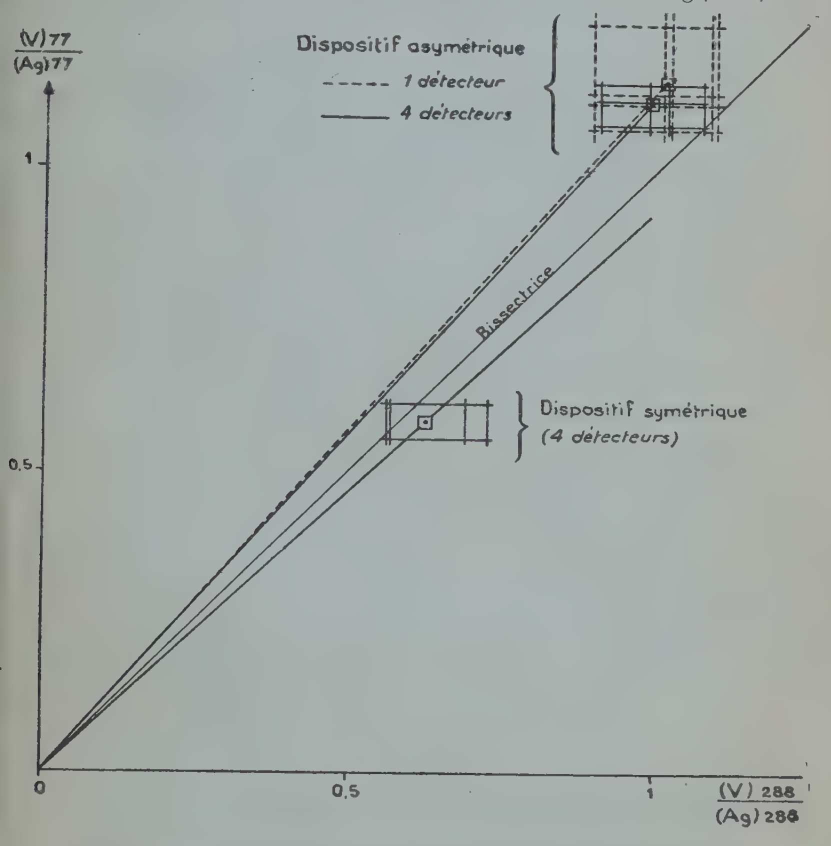


Fig. 26. — Représentation graphique des résultats obtenus à 77° K. et 288° K.

admettant une section efficace de $90 \cdot 10^{-24}$ (2) la « densité efficace » Kδ vaut 0,07 (comme pour les détecteurs d'argent λμνξ). La période relativement très longue (2,7 jours) ne permet pas d'attendre que l'activité acquise dans une expérience soit éteinte pour en commencer une autre. Nous opérons donc ainsi : entre deux irradiations, séparées en moyenne par quelques jours, l'activité est mesurée à plusieurs reprises et la décroissance est représentée par une droite sur un gra-

phique en coordonnées semi-logarithmiques. Les activités avant et après l'irradiation sont évaluées par extrapolation jusqu'au temps moyen de l'irradiation. La différence représente l'activité acquise exprimée en nombre d'impulsions par minute. Ce nombre, divisé par la durée de l'irradiation exprimé en heures, représente l'activation. Ici encore les irradiations sont assez courtes pour que cette grandeur soit indépendante de leur durée.

Résultats. — Etant donné le nombre de détecteurs et les différentes façons de les étudier, il n'est généralement pas possible de grouper ces expériences, comme les précédentes, en séries homogènes, au

	Azote liquide			Température ordinaire			$\frac{(M)_{77}}{(M)_{288}}$	Erreur	$\frac{(M)_{77}/(M)_{288}}{(Ag)_{77}/(Ag)_{288}}$	
	Activations sans Cd	Activations avec Cd	$(M)_{77}$	Activations sans Cd	Activations avec Cd	$(M)_{288}$				Erreur
Ag — Nombre de mesures.	18	11		14	10					
Ag — Moyennes.	1 682	964	718	1 810	1 003	807	0,890	5 o/o		
	Impulsions									
V — Nombre de mesures.	15	7		16	7					
V — Moyennes.	677	252	425	766	257	509	0,835	3 o/o	0,94	6 o/o
	Impulsions									
Dy — Nombre de mesures.	5	1		4	1					
Dy — Moyennes.	98,0	5,7	92,3	113,0	7,3	105,7	0,873	3 o/o	0,98	6 o/o
	Impuls./min. par heure d'irrad.									
Au — Nombre de mesures	5	4		4	3					
Au — Nombre total heures irradiation	32	23		77	34					
Au — Moyennes.	8,61	5,75	2,86	9,43	5,83	3,60	0,795	10 o/o	0,89	11 o/o
	Impuls./min. par heure d'irrad.									

cours desquelles des mesures croisées sont faites sur divers détecteurs. Cependant des comparaisons du vanadium et de l'argent ont été faites suivant ce principe. Elles sont représentées graphiquement sur la figure 26 de la même manière que les expériences avec le dispositif asymétrique. Les valeurs moyennes des rapports conduisent à $\frac{(V)_{77}/(Ag)_{77}}{(V)_{288}/(Ag)_{288}} = 0{,}92$. D'autre part, l'ensemble de nos résultats, classés par éléments, figure dans le tableau page 67.

Les erreurs sont évaluées comme pour les résultats du tableau précédent. Notons que si elles sont plus élevées pour l'argent que pour V ou Dy, et encore plus élevées pour l'or, cela tient à l'importance prise par les neutrons de résonance dans l'activation de ces deux éléments.

Discussion des résultats. — Il semble qu'il y ait une différence systématique entre les mesures faites avec les deux dispositifs, le rapport $\frac{(V)_{77}/(V)_{288}}{(Ag)_{77}/(Ag)_{288}}$ étant > 1 avec le dispositif asymétrique et < 1 avec le symétrique. Les différences de conditions expérimentales n'en fournissent pas d'explication : ni l'insuffisance de l'obstacle de paraffine dans le dispositif asymétrique, ni la différence d'épaisseur des détecteurs d'argent, ni la cadence plus élevée de la numération des impulsions dans le deuxième cas, pouvant entraîner des pertes. Et comme cet écart reste toléré par la discussion d'erreur, nous ne nous y attachons pas.

D'ailleurs les résultats deviennent plus concordants si l'on admet *a priori* que les activations avec cadmium doivent être les mêmes à l'une et l'autre température. En effet le ralentissement des neutrons au-dessus de l'énergie-limite du cadmium est indifférent à la température de la paraffine ; il ne dépend que de la répartition géométrique, laquelle est pratiquement inchangée. Dans ces conditions on adopte comme valeur commune de l'activation avec cadmium, la moyenne des valeurs trouvées à 77° K. et 288° K. et les rapports définitifs deviennent :

Pour le vanadium : dispositif asymétrique, 1 détecteur : 1,08.
dispositif asymétrique, 4 détecteurs : 1,07.
dispositif symétrique, 4 détecteurs : 0,98.
Pour le dysprosium : 1,01.
Pour l'or : 0,92.

Ces chiffres sont probablement les meilleurs et, mieux encore que les précédents, ils s'accordent avec la valeur 1 dans la limite des erreurs prévues. Nous pouvons donc conclure que les valeurs moyennes du produit σv sont identiques pour les deux distributions des neutrons C :
dans le cas des noyaux ^{51}V et ^{164}Dy à mieux que 6 o/o près,
dans le cas du noyau ^{197}Au à mieux que 11 o/o près.

B. Expériences a la température ordinaire et a celle de la paraffine bouillante. — Le dispositif est représenté sur la figure 27.

La paraffine est chauffée par une résistance immergée. Le récipient

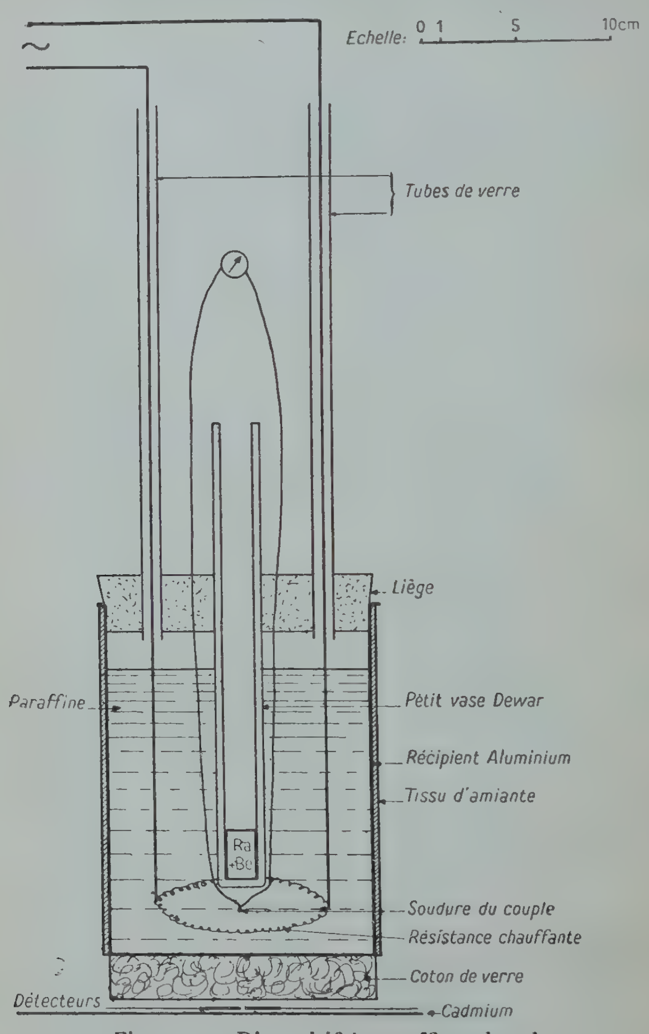


Fig. 27. — Dispositif à paraffine chaude.

en aluminium qui la contient est calorifugé par de l'amiante sur les côtés et par du coton de verre au-dessous (car toute matière hydrogénée est proscrite entre la paraffine chaude et les détecteurs). La

puissance consommée pour maintenir une température de 640° K. est de l'ordre de 400 watts. Comme la vapeur de paraffine chaude s'enflammerait au contact de l'air, le récipient est fermé par un bouchon de liège traversé par deux tubes de verre servant de réfrigérants en même temps que de passage pour les fils de chauffage. En outre le bouchon est traversé par les fils du couple et par un petit vase Dewar, ayant la forme d'une éprouvette, de dimensions appropriées pour contenir la source de neutrons (0,5 g. de radium + béryllium); au

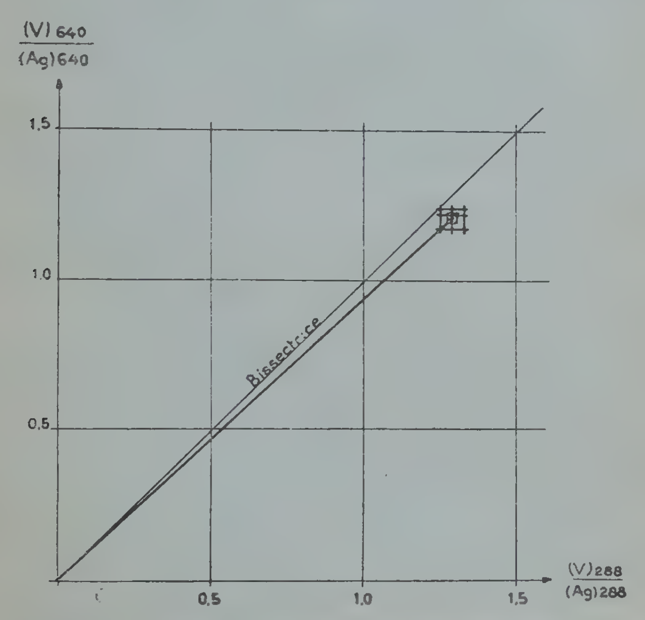


Fig. 28. — Représentation graphique des résultats obtenus à 640° et 288° K.

cours de sa fabrication nous l'avons argenté, puis chauffé plusieurs jours à 400° C. sous vide avant de le sceller. Malgré cette protection nous envoyons un courant d'air sur la source. Celle-ci est ainsi placée au sein de la paraffine séparée du fond du récipient par 4 cm. de liquide. Les quatre détecteurs se trouvent au-dessous, fixés par des glissières à des plaques de cuivre. Ils reposent sur un socle de plomb, une feuille de cadmium étant interposée, tandis que le récipient est supporté par une sorte d'anse.

Deux séries d'expériences ont été faites, dans la première la « source chaude » est à 610° K., dans la seconde à 640° K. Elles présentent en outre quelques différences dans la géométrie du dispositif.

Définition des activations des détecteurs (voir leur description en Ire Partie, chap. Ier).

Ag λμνξ : irradiation de 0 à 7 minutes — exposition au compteur de 7 min. 35 sec. à 15 minutes dans la première série d'expériences — de 8 à 15 minutes dans la seconde.

V *efgh* : irradiation de 0 à 10 minutes — exposition de 10 min. 45 sec. à 20 minutes.

Dy MNOP : comme dans les expériences précédentes, nombre moyen d'impulsions par minute enregistrée au compteur à la 90e minute, l'irradiation ayant duré de 0 à 60 minutes.

Toutes les mesures sont répétées en couvrant les détecteurs par un écran de cadmium épais de 1 mm.

Résultats. — Une partie des expériences concernant le vanadium est représentée graphiquement sur la figure 28 suivant le même mode que sur la figure 26 ; l'ensemble des résultats est indiqué dans le tableau page 627.

Remarque I. — Il ne serait pas légitime ici de confondre les activations avec cadmium pour les deux températures, car il se produit une dilatation considérable de la paraffine qui modifie la densité en hydrogène.

Remarque II. — Au début de la mesure d'activité de l'argent le compteur est soumis à une cadence élevée, due à la période 22 secondes. Bien que la fidélité du numérateur soit éprouvée par des études de décroissance d'un élément à période pure ($I_{25\ min.} V_{3,74\ min.}$) et par un étalon produisant un nombre d'impulsions du même ordre (3 000/min.) on peut craindre des erreurs résultant des pertes. C'est pourquoi dans la deuxième série d'expériences nous avons retardé la mesure au compteur. Nous avons compté les impulsions seulement à partir de la 8e minute et aussi à titre de contrôle à partir de la 9e minute. Les résultats figurant dans le tableau sont obtenus de la première manière. Par la seconde on obtient : $\frac{(Ag)_{640}}{(Ag)_{288}} = 0{,}477$, soit 2 o/o plus élevé. Cet écart est en sens contraire de celui qui est prévu pour cette cause d'erreur. Elle n'est donc pas à prendre en considération.

Nous estimons que les rapports définitifs sont connus avec une erreur de 8 ou 9 o/o pour le premier tableau (610° K.), de 6 o/o environ pour le second (640° K.). Ils ne se distinguent donc pas de la valeur 1 à la précision des expériences. Ainsi la moyenne de σv pour les noyaux ^{51}V et ^{164}Dy restant constante à mieux que 6 o/o près lorsque le spectre des neutrons passe de la distribution maxwellienne pour 288° K. à celle pour 640° K. L'énergie moyenne des neutrons passe de 0,037 ev à 0,082 ev.

Les résultats de cette deuxième méthode seront examinés avec ceux des autres pour en tirer les conclusions. Une représentation graphique

		Haute température 610° K			Température ordinaire			$\frac{(M)_{610}}{(M)_{288}}$	$\frac{(M)_{610}/(M)_{288}}{(Ag)_{610}/(Ag)_{288}}$
		Activations sans Cd	Activations avec Cd	$(M)_{610}$	Activations sans Cd	Activations avec Cd	$(M)_{288}$		
Ag	Nombre de mesures.	4	3		4	4			
	Moyennes.	6 127	3 132	2 995	9 568	3 276	6 292	0,476	
		Impulsions							
V	Nombre de mesures.	2	2		4	2			
	Moyennes.	3 444	650	2 795	6 922	666	6 256	0,447	0,94
		Impulsions							
Dy	Nombre de mesures.	2	admis		5	1			
	Moyennes.	390	36	354	829	37	792	0,447	0,94
		Impuls./min. par heure d'irrad.							
		Haute température 640° K							
Ag	Nombre de mesures.	5	4		7	5			
	Moyennes.	4 064	2 015	2 049	6 802	2 429	4 373	0,469	
		Impulsions							
V	Nombre de mesures.	5	1		4	3			
	Moyennes.	3 044	609	2 435	6 194	707	5 487	0,444	0,95
		Impulsions							
Dy	Nombre de mesures.	2	1		3	2			
	Moyennes.	386	18	368	779	22	757	0,486	1,04
		Impuls./min. par heure d'irrad.							

en sera donnée (fig. 32 et 33). On y verra, à titre de comparaison, que la variation d'énergie indiquée ci-dessus entraîne pour le cadmium une variation du produit σv d'au moins 100 o/o.

3e méthode. — Comparaison des sensibilités des détecteurs aux neutrons filtrés par le cadmium

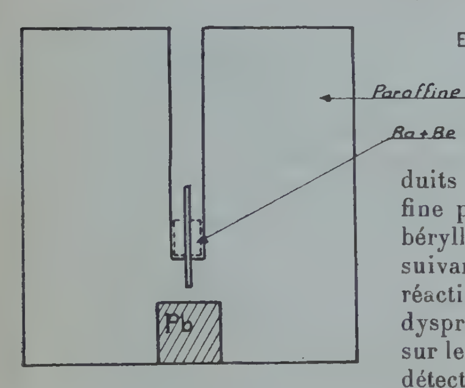
Les méthodes précédentes ne faisaient varier la répartition spectrale des neutrons que dans un domaine très étroit, de l'ordre de 0,1 ev, c'est-à-dire extrêmement petit par rapport à l'espacement des niveaux de résonance et comparable aux largeurs des niveaux. Rares sont les éléments pour lesquels le produit σv y subit des variations importantes et ceux que nous avons étudiés n'y manifestent pas de variations décelables à la précision de nos expériences (6 o/o). Si cela est rassurant quant à la validité de la loi en $1/v$ dans le domaine thermique, on ne peut en tirer grand'chose quant à la position des niveaux de résonance. Il était intéressant de compléter ces expériences en cherchant des données sur la variation de la section efficace dans un domaine étendu d'où il sera possible d'ailleurs de tirer des conclusions intéressant le domaine thermique (pente de la courbe représentant σv en fonction de E).

La méthode présente réalise cette investigation plus étendue et même au delà de ce que nous avions souhaité, puisqu'elle fait intervenir, d'une part les neutrons C, et d'autre part tous les autres neutrons en voie de ralentissement dans la paraffine, constituant un domaine illimité vers les grandes énergies. A vrai dire les neutrons de faible énergie (de 0,5 à quelques électrons-volts) y jouent un rôle prépondérant en l'absence d'un niveau de résonance décelable. On peut donc bien considérer ces mesures comme un prolongement de celles effectuées dans le domaine des neutrons C. Bien entendu l'élément de référence ne sera plus ici l'argent (en raison de son niveau de résonance) mais le bore qui satisfait à la loi en $1/v$ au moins jusqu'aux énergies de quelques centaines d'électrons-volts. Sa sensibilité est mesurée par la numération des réactions $(n\alpha)$ engendrées dans la chambre à fluorure de bore décrite plus haut (Ire partie, Chap. III).

Pour un élément quelconque M nous désignons par $(M)_C$ l'activation due aux neutrons C et par $(M)_L$ l'activation due aux neutrons en voie de ralentissement dans la paraffine jusqu'à limite d'absorption du cadmium (0,5 ev environ). Si le rapport $\frac{(M)_L}{(M)_C}$ est égal au rapport $\frac{(B)_L}{(B)_C}$ il y a présomption pour que l'élément M suive la loi en $1/v$ jusqu'à une énergie d'au moins quelques électrons-volts. Nous verrons à propos du vanadium que cette présomption peut devenir une quasi-

certitude si une nouvelle information est apportée par la loi d'absorption des neutrons filtrés par le cadmium et détectés par l'élément étudié.

Le dispositif est représenté sur la figure 29. Les neutrons sont produits au sein d'un bloc de paraffine par une source de radium-béryllium qui n'est pas la même suivant qu'ils sont décelés par la réaction $n\gamma$ sur le vanadium et le dysprosium ou par la réaction $n\alpha$ sur le bore, ce dernier mode de détection étant beaucoup plus sensible. Nous employons dans le premier cas la source contenant 500 mg. de radium du Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France, dans le second une source contenant 25,8 mg. de radium, aimablement mise à notre disposition par l'Institut du Radium. Celle-ci étant de forme plus allongée et plus étroite nous la plaçons dans une cavité un peu plus profonde de telle sorte que les centres de gravité soient à la même place. Nous pouvons donc admettre que la répartition spectrale des neutrons émergeant de la paraffine est la même dans les deux cas. Le bloc de paraffine est un cube de 22 cm. d'arête. Un cylindre de plomb y est enchâssé pour absorber les rayons γ dans la direction de la chambre de bore. La position des sources a été choisie en vue d'un bon rendement en neutrons lents. Lorsque les détecteurs de V_2O_5 ou de Dy_2O_3 sont substitués à la chambre nous respectons autant que possible la géométrie en les plaçant sur une tôle mince, dans une position qui nous paraît être le centre de gravité des noyaux de bore subissant la désintégration. Rien n'est modifié de l'ensemble des objets avoisinants; le support de la chambre vissé dans le blin-



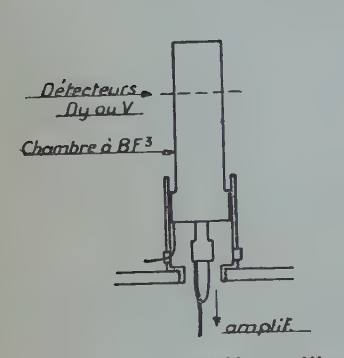


Fig. 29. — Dispositif pour l'irradiation des neutrons lents et thermiques.

dage de l'amplificateur proportionnel est remplacé par un cylindre de cuivre analogue.

Les mesures suivantes sont effectuées pour chacun des détecteurs :

1° Activation manifestée par le détecteur exposé aux neutrons issus de la paraffine sans aucun écran de cadmium.

2° Activation obtenue dans les mêmes conditions sauf que les détecteurs sont entourés d'écrans de cadmium. Les détecteurs de V_2O_5 ou Dy_2O_3 sont irradiés entre deux plaques de cadmium, l'une au-dessus, l'autre au-dessous. La chambre à fluorure de bore est entourée d'un cylindre coaxial de cadmium, fermé à la partie supérieure par le même écran de cadmium qui recouvrait les détecteurs V_2O_5 ou Dy_2O_3 (son épaisseur est 1 mm.). Seule la base inférieure n'est pas protégée à cause de la nécessité du passage des fils. Il nous paraît qu'on peut négliger les neutrons thermiques qui parviennent à la chambre par cette voie.

3° Activation obtenue, les détecteurs étant entourés de cadmium et la source de neutrons étant dans la même position que pour les deux autres mesures, mais *sans paraffine*. Seul, un écran de 4 cm. de plomb est interposé.

La différence des activations (1) et (2) représente l'action sur le détecteur du groupe C. Nous la désignerons par les symboles $(B)_C(V)_C(Dy)_C$. La différence des activations (2) et (3) représente l'action des neutrons en voie de ralentissement dans la paraffine jusqu'à la limite d'absorption du cadmium (notation : $(B)_L(V)_L$ et $(Dy)_L$). Enfin l'activation (3) est due à l'action des neutrons non ralentis, au mouvement propre et aux noyaux projetés par les neutrons rapides dans la chambre à fluorure de bore.

Les activations sont définies ainsi :

Bore : nombre d'impulsions enregistrées en 1 minute par le numérateur commandé par la chambre de bore.

Vanadium : Les détecteurs *efgh* (voir Ire Partie, Chap. Ier) sont irradiés pendant 9,5 minutes et exposés au compteur pendant 9,5 minutes, après un intervalle de 45 secondes. Le nombre d'impulsions enregistrées définit l'activation.

Dysprosium : Nombre moyen d'impulsions par minute enregistré au compteur à la 90e minute après une irradiation de 0 à 60 minutes. Cette grandeur est déduite de plusieurs mesures d'activité après correction du mouvement propre (mesuré en exposant au compteur les détecteurs avant toute irradiation) et en tenant compte de la décroissance de période 2,3 heures. L'activité (3) ne se distingue pas du mouvement propre soit 10,7 impulsions-minute. Nous utilisons les détecteurs 17, 27, 29 et 30 de la série n° 1 (Cf. Ire Partie, Chap. Ier) formant, juxtaposés, un carré de 4 cm. de côté.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous (les erreurs statistiques indiquées pour les activations (2) et (3) sont pratiquement les seules qui comptent pour le résultat final.

Elément M	Activations			$(M)_C = (1)-(2)$	$(M)_L = (2)-(3)$	$(M)_L/(M)_C$	$\frac{(M)_L/(M)_C}{(B)_L/(B)_C}$
	(1) avec paraffine sans Cd	(2) avec paraffine avec Cd	(3) sans paraffine avec Cd				
Bore	540	27,4	6,0	513	21,4	0,042 ± 0,002	
	impulsions/minute						
Vanadium	2 142	232 ± 7	137 ± 6	1 910	95 ± 10	0,050 ± 0,005	1,20 ± 0,13
	nombre d'impulsions						
Dysprosium	400	5,8 ± 0,5	0	394	5,8	0,015 ± 0,0015	0,35 ± 0,04
	impulsions/minute par heure d'irradiation (le mouvement propre est déduit)						

Une première série d'expériences avec des dispositifs géométriques légèrement différents nous ont fourni :

$$\frac{(B)_L}{(B)_C} = 0{,}053 \qquad \frac{(V)_L}{(V)_C} = 0{,}0545 \qquad \frac{(V)_L/(V)_C}{(B)_L/(B)_C} = 1{,}03$$

mais nous ne conservons pas ces résultats car les mesures de l'activité (1) ont été faites sur la chambre de bore entourée du cylindre de cadmium ce qui diminue sa sensibilité aux neutrons C. L'écart de 14 o/o avec le résultat définitif est bien dans le sens prévu.

Il est intéressant de confronter nos résultats avec ceux d'autres auteurs qui ont déterminé, pour les mêmes éléments, le rapport de l'activité due aux neutrons filtrés par le cadmium à celle qui est due aux neutrons C. Bien entendu on ne peut attendre qu'un accord très approximatif puisque les dispositifs ne sont pas les mêmes. Goldsmith et Rasetti (29) trouvent 0,04 pour le vanadium, 0,025 pour le dysprosium ; Lise Meitner (11) 0,015 pour le dysprosium. Dans ces deux travaux les détecteurs sont au sein de la paraffine. Avec le bore comme détecteur : Livingstone et Hoffmann (41) trouvent 0,062, et dans les expériences de Frisch (40) le rapport des activations (2) et (1) (selon notre notation) est 0,069 au lieu de 0,051 chez nous.

Discussion et interprétation des résultats

A. — **Vanadium.** — Nos expériences montrent que lorsqu'on passe du groupe C au groupe filtré par le cadmium la réactivité globale aux neutrons décroît presque de la même façon pour le bore et pour le vanadium. La différence de 20 o/o n'est très probablement pas due à un écart accidentel : en effet l'erreur à craindre provient surtout des fluctuations statistiques sur la grandeur $(V)_L$ et sa valeur moyenne quadratique peut être évaluée avec sécurité à 10 o/o ; la probabilité d'un écart double n'est donc que 4 o/o. Il n'est pas impossible d'attribuer cet écart à une imperfection systématique de la méthode. Cependant l'explication qui nous paraît la plus vraisemblable est l'existence d'un niveau de résonance situé dans un domaine d'énergie des neutrons assez élevé : sa contribution à la réaction $n\gamma$ serait faible à la fois en raison d'une section efficace à la résonance relativement réduite (son expression contient en facteur le carré de la longueur d'onde broglienne du neutron), et du petit nombre de neutrons se trouvant à un instant donné dans cette région du spectre des énergies. Cette hypothèse est parfaitement autorisée par le calcul de Bethe (28, p. 583) qui évalue à 310 ev l'espacement moyen des niveaux de résonance voisins de l'énergie d'extraction d'un neutron pour un noyau de masse 50.

Aussi nous distinguons deux groupes parmi les neutrons ralentis

dans la paraffine qui engendrent la réaction $^{51}V(n,\gamma)^{52}V$ à travers un écran de cadmium.

a) Le groupe que nous appellerons « résiduel », véritable prolongement du groupe C, pour lequel la section efficace décroît régulièrement en fonction de l'énergie des neutrons, et qui se retrouve seul dans les expériences sur le bore, considéré comme détecteur obéissant parfaitement à la loi en $1/v$. Ce groupe va s'amenuisant vers les énergies élevées et nous allons voir que les neutrons de moins de 10 électrons-volts en constituent une fraction très importante.

b) Le groupe des neutrons de « résonance » qui prend une importance notable seulement autour d'un ou plusieurs niveaux quantiques du noyau composé.

Cette distinction un peu arbitraire, que nous établissons surtout pour la clarté du langage, est illustrée par la courbe de la figure 30 représentant d'une façon schématique la variation de la fonction F(E), telle que le nombre de neutrons d'énergie comprise entre E et $E + dE$ qui réagissent sur le détecteur soit $F(E)dE$. On admet communément que la fonction F(E) pour le bore est, dans le groupe résiduel, de la forme $E^{-\frac{3}{2}}$. En effet il résulte de la théorie de Fermi (42) que le nombre de neutrons qui traversent chaque seconde le détecteur est proportionnel à $\frac{dE}{E}$ et leur probabilité de réaction varie comme $\frac{1}{\sqrt{E}}$. Ce calcul implique plusieurs simplifications dont la plus notable est de traiter le détecteur comme s'il était plongé au sein de la paraffine. Nous le conservons néanmoins pour un premier dégrossissage. Hoffmann et Livingston (41), ainsi que Frisch (40), en tirent la loi d'absorption dans le bore de ces neutrons, moyennant une nouvelle approximation consistant à admettre que le cadmium est totalement opaque pour les neutrons d'énergie inférieure à une limite E_l, totalement transparent au delà : la fraction d'intensité transmise est :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1 - e^{-K\delta}}{K\delta} . \qquad (10)$$

δ : densité superficielle en bore.

K : coefficient d'absorption pour les neutrons d'énergie E_l. Sa valeur trouvée empiriquement par Hoffmann et Livingstone est 9,5 cm²/g.

Sur les mêmes bases nous apprécierons l'importance prépondérante des faibles énergies dans ce groupe en calculant la part d'activation attribuable aux neutrons d'énergie inférieure à E. Cette fraction est :

$$\frac{\int_{E_l}^{E} E^{-3/2} dE}{\int_{E_l}^{\infty} E^{-3/2} dE} = 1 - \sqrt{\frac{E_l}{E}} . \qquad (11)$$

Les valeurs de E_l trouvées empiriquement par les expériences d'absorption dans le bore sont : 0,41 ev d'après Hoffmann et Livingston pour 0,58 g./cm² de cadmium, et 0,87 ev d'après Frisch pour 1 g./cm² de cadmium. Ces déductions ont trouvé une remarquable confirmation dans les mesures de Baker et Bacher (43) effectuées au moyen du cyclotron modulé : le pouvoir de transmission d'une lame de cadmium de 0,45 g./cm² est 1/2 pour les neutrons de 0,47 ev. Il en serait ainsi avec une lame d'épaisseur double pour les neutrons d'énergie voisine de 0,7 ev. Il nous paraît raisonnable d'adopter pour notre écran, de densité superficielle 0,85 g./cm², une valeur $E_l = 0,65$ ev.

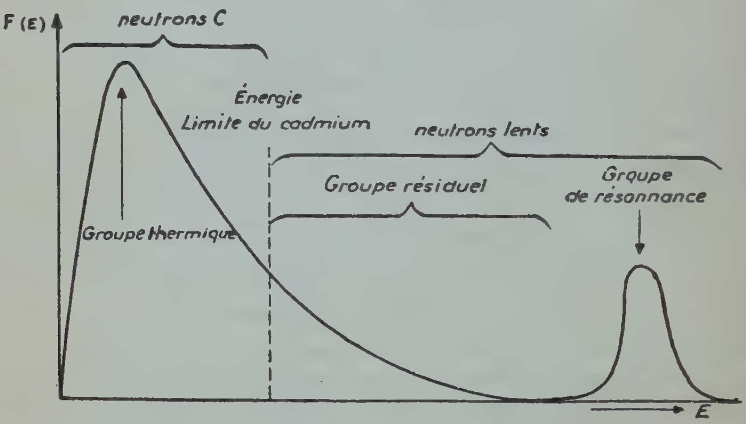


Fig. 30. — Répartition schématique des neutrons.

On en déduit au moyen de l'équation (11) que les neutrons d'énergie inférieure à 10 ev sont responsables de la fraction $1 - \sqrt{\frac{0,65}{10}} = 0,75$ de l'activation totale. Par ailleurs, en développant l'équation (10) il est facile de voir que le coefficient d'absorption d'un écran mince de bore est $\frac{K}{2} = 4,75$ cm²/g. pour les neutrons du groupe résiduel dans les expériences de Hoffmann et Livingston. Si, par analogie avec la détermination des énergies de résonance par la méthode du bore, on convient de définir comme énergie « efficace » de ce groupe celle des neutrons qui ont le même coefficient d'absorption on arrive à la conclusion $E_{eff} = 1,64$ ev. Dans le même ordre d'idée Frisch, considérant que l'épaisseur de bore produisant l'absorption 1/2 est environ 15 fois plus grande que pour les neutrons thermiques, estime que 5 ev représente une sorte de moyenne des énergies des neutrons résiduels.

Ces préliminaires étant posés, il nous reste à déterminer l'importance relative du groupe résiduel dans l'activation du Vanadium ou

encore à corriger le rapport $(V)_L/(V)_C$ du rôle joué par les neutrons de résonance. Soient $(V)_S$ l'activité du groupe résiduel et $(V)_R$ celle du groupe de résonance. $(V)_L = (V)_S + (V)_R$. L'égalité des rapports $\frac{(V)_S}{(V)_C}$ et $\frac{(B)_L}{(B)_C}$ signifierait que la loi de décroissance de la section efficace est identique pour le vanadium et le bore, au moins jusqu'à une dizaine d'électrons-volts et par conséquent *a fortiori* dans le domaine des neutrons C. Mais il serait encore compatible avec l'expérience que $(V)_S$, au lieu de représenter les 5/6 de $(V)_L$, n'en soit qu'une fraction nettement plus faible, $(V)_R$ prenant au contraire plus d'importance $\left(\text{donc } \frac{(V)_S}{(V)_C} < \frac{(B)_L}{(B)_C}\right)$. Cela voudrait dire que la section efficace du vanadium décroît plus vite que l'inverse de la vitesse des neutrons. Il n'y a pas d'autre cas à envisager, car l'inégalité $\frac{(V)_S}{(V)_C} > \frac{(B)_L}{(B)_C}$ signifierait que le produit v est croissant en fonction de la vitesse des neutrons dans le domaine des énergies faibles et cela impliquerait un niveau de résonance proche, dont l'inexistence est prouvée.

Le *départ entre ces deux hypothèses* admissibles peut se faire par des *expériences d'absorption dans le bore* ce qui revient, remarquons-le, à modifier une fois de plus la loi de répartition spectrale des neutrons et à comparer les variations d'efficacité de deux détecteurs. En effet nous avons vu que le coefficient d'absorption initial du bore pour le groupe résiduel est 4,75 cm²/g., le même que pour les neutrons d'énergie 1,64 ev. Le groupe de résonance, s'il existe, a une énergie d'un ordre de grandeur 100 fois plus élevé et son coefficient d'absorption est, en gros, 10 fois plus faible. Le coefficient d'absorption global du bore pour les neutrons détectés par le vanadium et filtrés par le cadmium doit donc être sensible à la proportion relative des deux groupes : résiduel et de résonance. Si celui-ci est négligeable le coefficient d'absorption doit être le même que dans les expériences où la chambre de bore sert de détecteur. S'il est prépondérant, l'absorption doit être beaucoup plus faible.

Or l'expérience s'accorde avec la première hypothèse. Sur le graphique de la figure 31 sont représentés les résultats de ces mesures d'absorption, l'intensité étant définie soit par un détecteur d'oxyde de vanadium, soit par la chambre à fluorure de bore. Les expériences sont faites avec la même série de plaques de verre Pyrex mais avec trois dispositifs différents. Pour chacun d'eux la correction d'inclinaison des rayons est assez faible et ne semble pas devoir dépasser l'incertitude des mesures. D'ailleurs nous avons tracé sur le même graphique la courbe d'absorption calculée pour un détecteur en $1/v$ et un faisceau perpendiculaire aux écrans d'après les données suivantes : la composition du verre admise est celle qui a été indiquée

par la maison Pyrex, le bore est supposé absorber suivant la loi donnée par Hoffmann et Livingston (41). Le rôle des autres éléments (principalement un rôle de diffusion) est évalué d'après les sections efficaces données par M. Goldhaber et W. C. Briggs (4). Après avoir tenu compte d'une faible quantité de neutrons diffusés qui parviennent encore au détecteur, nous calculons que le coefficient d'absorption des autres éléments, ramené à la masse de bore qui leur est mélangée, est 2,3 cm^2/g. de bore. Ces estimations se sont trouvées confirmées par des expériences d'absorption faites avec des plaques de verre ordinaire. Finalement la loi d'absorption calculée est :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-2,3\,\delta}\,\frac{1 - e^{-9,5\,\delta}}{9,5\,\delta}\,;$$

elle est représentée par la courbe de la figure 31.

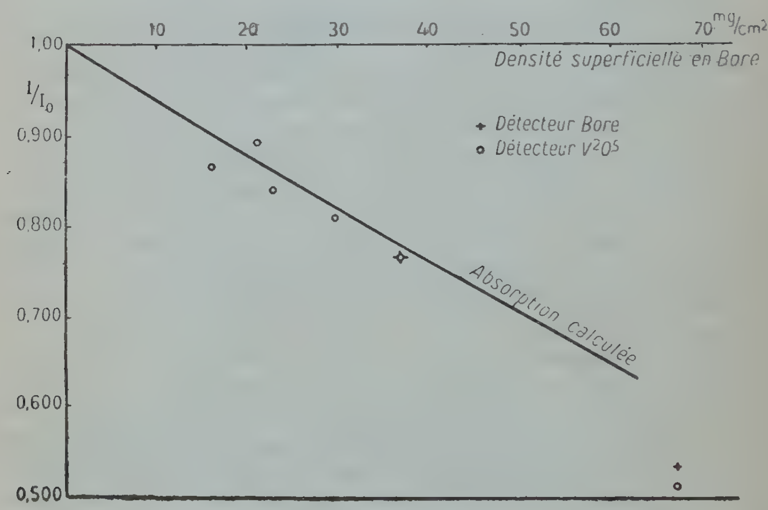


Fig. 31. — Absorption dans le pyrex des neutrons filtrés par le cadmium.

L'accord avec l'expérience est aussi satisfaisant qu'on pouvait l'espérer. *Nous concluons* que le coefficient d'absorption du bore en couche mince pour les neutrons filtrés par le cadmium est, à moins de 20 o/o près, le même avec les détecteurs bore et vanadium.

L'ensemble de ce résultat et du précédent (c'est-à-dire $\frac{(V)_L}{(V)_C} \Big/ \frac{(B)_L}{(B)_C} = 1,20$) ne paraît pas admettre d'autre interprétation que la suivante : *le produit* σv *de la section efficace du vanadium par la vitesse des neutrons est constant (ou légèrement décroissant) pour les énergies inférieures à 10 ev.* A fortiori *il est pratiquement*

constant dans le domaine des neutrons C (Pour fixer les idées la pente $\frac{d(\sigma v)}{\sigma v} / dE$ y est certainement inférieure à 1/10 ev^{-1}). Une faible part de l'action des neutrons lents est probablement due à un niveau de résonance élevé (ou peut-être plusieurs). Sa position pourra être déterminée par une analyse précise de la courbe d'absorption dans le bore poussée jusqu'aux fortes réductions d'intensité. On y distinguera l'absorption du groupe « résiduel » suivant la loi $\frac{I}{I_0} = \frac{1 - e^{-K\delta}}{K\delta}$, et l'absorption exponentielle, plus lente, du groupe de résonance.

Signalons que le rôle du groupe « résiduel » ne semble pas avoir été pris en considération par les auteurs qui ont déterminé les énergies de résonance par la méthode du bore. Il y aurait lieu de le faire intervenir dans les cas où le niveau est relativement élevé. Si on le néglige, le coefficient d'absorption en est apparemment augmenté ; on est conduit ainsi à des valeurs trop basses du niveau de résonance.

B. — **Dysprosium**. — En accord avec d'autres auteurs, nous avons trouvé une décroissance de l'activité nettement plus rapide que pour le bore, lorsqu'on passe du groupe C aux neutrons filtrés par le cadmium. Cela montre l'existence d'un niveau de résonance proche de l'énergie zéro. Ici encore on peut supposer qu'à l'activité du groupe « résiduel », prolongement du groupe C, s'ajoute celle des neutrons de résonance d'un niveau lointain. Cela renforcerait encore la conclusion précédente mais il est peu probable que ce second niveau joue un rôle appréciable. Il faut songer en effet que le dysprosium possède dans le domaine thermique une section efficace relativement élevée et cela est encore vrai dans le groupe résiduel des neutrons filtrés par le cadmium.

Nous donnons dans le chapitre suivant une interprétation quantitative du résultat $\frac{(Dy)_L/(Dy)_C}{(B)_L/(B)_C} = 0{,}35$ et nous montrerons qu'il est compatible avec le précédent, à savoir la similitude de comportement du dysprosium et de l'argent dans le domaine thermique.

CHAPITRE III

Conclusion des expériences. Leur accord avec la théorie.

1. Vanadium. — Nous récapitulons les données de nos expériences dans une représentation graphique (fig. 32) qui exprime la signification de chacune d'elles quant à la variation relative de $p = \sigma v$ en

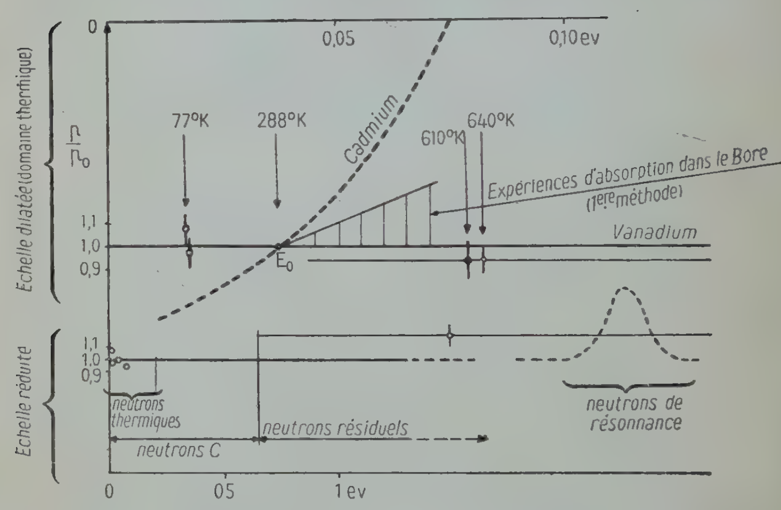


Fig. 32. — *Vanadium.* Variation de $p = \sigma v$ en fonction de l'énergie des neutrons (les cercles indiquent les valeurs moyennes trouvées expérimentalement dans les 2e et 3e méthodes).

fonction de E (p_0 désigne la valeur moyenne de p pour les neutrons thermiques à température ordinaire, dont l'énergie moyenne est $E_0 = 0{,}037$ ev). Rappelons que la formule (9) de Breit et Wigner (cf. Chap. Ier) exprime que cette variation est représentée par une courbe de résonance dont une faible portion seulement intéresse le domaine des neutrons thermiques. Comme terme de comparaison nous avons tracé en pointillé la courbe relative au cadmium d'après les données de Baker et Bacher (83). Les résultats de la 3e méthode portent sur un intervalle beaucoup plus étendu. C'est pourquoi nous les avons représentés à une échelle réduite. Les deux systèmes de coordonnées admettent d'ailleurs la même origine.

La 1re méthode apporte un résultat de précision médiocre : σv constant ou, peut-être, croissant, suivant une pente inférieure à $\frac{0.3\, p_0}{E_0}$. La tangente à la courbe cherchée au point (p_0, E_0) est donc comprise dans l'angle hachuré ; l'extension des hachures dans le sens horizontal indique l'étendue du domaine d'énergie exploré par ces expériences.

La 2e fournit les valeurs moyennes de σv pour différentes distributions de neutrons ; ainsi que nous l'avons montré, elles peuvent être assimilées aux valeurs vraies pour les énergies moyennes, du moment que les variations sont faibles. Cette remarque nous permet de fixer l'abscisse de chaque point représentant l'une de ces données ; toutefois des traits horizontaux de part et d'autre de ces points symbolisent l'étendue du spectre des neutrons dont elles sont tributaires. L'incertitude sur les ordonnées p/p_0 (environ 6 o/o) est indiquée par des segments verticaux, nous savons qu'elle est supérieure aux écarts par rapport à l'unité.

C'est pourquoi nous pouvons représenter les variations de σv pour le vanadium par une droite horizontale ainsi que nous y sommes conviés par les résultats de la 3e méthode. Le fait que p s'accroît de 20 o/o en passant du domaine thermique à celui des neutrons filtrés par le cadmium ne doit pas être attribué à une croissance dans le domaine des faibles énergies où la pente reste certainement insignifiante, mais à la forte probabilité de capture du petit groupe constitué par les neutrons de résonance, d'énergie élevée. Par contre une légère décroissance de p/p_0 n'est pas exclue (influence d'un niveau de résonance négatif assez lointain), mais elle ne dépasserait guère l'ordre de grandeur de 0,1 ev^{-1}. En effet les expériences d'absorption à travers cadmium + bore montrent que le groupe de résonance, peu absorbable, ne peut avoir une part très supérieure à 20 o/o dans l'activation du vanadium par les neutrons filtrés par le cadmium et que, par conséquent, le groupe résiduel doit avoir par rapport au groupe thermique à peu près la même importance que dans le bore. Il en résulte que dans l'intervalle de 0,1 ev, qui contient la presque totalité des neutrons thermiques, la décroissance du produit σv est au plus de l'ordre de 1 o/o. *Le vanadium peut donc bien être considéré comme un détecteur obéissant à la loi en 1/*v. Il la suit même beaucoup plus fidèlement que les autres détecteurs usuels Ag, Rh, Dy... puisque, à la différence de ceux-ci, la loi reste approximativement valable au delà du groupe C. A ce point de vue, le vanadium est un détecteur presque aussi parfait que le bore

Il est intéressant de montrer que ce résultat (validité de la loi en $1/v$) pouvait, nous semble-t-il, être atteint par des considérations théoriques auxquelles il apporte, par conséquent, l'appui d'une vérification expérimentale. Elles peuvent se résumer en cette proposition : une section efficace relativement élevée est une condition nécessaire

pour que la capture des neutrons thermiques puisse s'écarter notablement de la loi en $1/v$. Tel n'est pas le cas du vanadium qui a une section efficace médiocre ($6 \cdot 10^{-24}$ cm²).

Nous nous appuyons sur une règle signalée par Bethe (28, p. 150), d'origine théorique et convenablement vérifiée par quelques exemples connus expérimentalement : le rapport $\frac{\Gamma_N}{E_r^{1/2}}$ est à peu près constant et de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$ ev$^{1/2}$. D'autre part la formule (9) de Breit et Wigner (30) permet d'écrire : $\sigma_r = 1{,}30 \cdot 10^{-18}\left(1 \pm \frac{1}{2i+1}\right)\frac{\Gamma_N}{\Gamma E_r}$ *(Dans tout ce calcul les unités seront l'électron-volt et le cm²).* En négligeant le facteur $\left(1 \pm \frac{1}{2i+1}\right)$ compris entre 2 et 1/2, on en tire la valeur de $p = \sigma E^{1/2}$ pour la résonance exacte :

$$p_r = \sigma_r E_r^{1/2} \approx 10^{-21}/\Gamma \qquad (12)$$

relation applicable aux niveaux positifs.

Pour les neutrons thermiques, p a la valeur :

$$p_\theta = \sigma_\theta E_\theta^{1/2} = \frac{\sigma_\theta}{\sqrt{40}} \qquad (13)$$

(σ_θ = section efficace pour l'énergie $KT = \frac{1}{40}$ ev).

Dans le cas du vanadium $\sigma_\theta = 6 \cdot 10^{24}$; $p_\theta \# 10^{-24}$; $\frac{p_\theta}{p_r} \approx 10^{-3}\,\Gamma$. L'ordre de grandeur de Γ est 0,1 ev. Ce rapport est donc très petit. D'ailleurs, pour qu'il n'en soit pas ainsi, il faudrait que Γ soit grand, de l'ordre de 100 ev par exemple, et cela seul suffirait à assurer à la loi en $1/v$ une validité étendue. En dehors de ce cas, qui ne se présente que pour les noyaux légers, une section efficace du même ordre que celle du vanadium suppose que le domaine thermique est loin du maximum de la courbe de résonance, et par conséquent le produit σv y varie peu. Cela est développé dans le calcul suivant que nous allégerons en écrivant la loi de résonance sous sa forme asymptotique, puisque p_θ/p_r est très petit :

$$\frac{p}{p_r} = \frac{\Gamma^2}{4(E_r - E)^2}. \qquad (14)$$

Cette approximation ne compromet en rien la validité des conclusions. En dérivant :

$$\left(\frac{dp}{p}\Big/dE\right)_\theta = \frac{2}{E_r - E_\theta}. \qquad (15)$$

De (12) et (13) on tire : $\frac{p\theta}{pr} \approx 1{,}6.10^{20}\,\sigma_\theta\Gamma$; et de (14) :

$$(E_r - E_\theta)^2 \approx \frac{\Gamma}{6.10^{20}\,\sigma_\theta}. \qquad (16)$$

Enfin en portant dans (15) :

$$\left(\frac{dp}{p}\Big/ d\mathrm{E}\right)_\theta \approx 1{,}5\sqrt{\frac{10^{21}\,\sigma_\theta}{\Gamma}}\ \mathrm{ev}^{-1}. \qquad (17)$$

L'étendue du domaine thermique étant de l'ordre de 0,1 ev σv y variera de moins de 5 o/o si cette dérivée est inférieure à $\frac{1}{2}$ ev^{-1} ou :

$$10^{24}\,\sigma_\theta\ \mathrm{cm}^2 \lesssim 100\ \Gamma\ \mathrm{ev}.$$

A moins que Γ puisse prendre des valeurs beaucoup plus faibles que celles observées jusqu'ici cette inégalité est vérifiée par les sections efficaces petites ou moyennes. Ainsi avec $\Gamma = 0{,}1$ ev elle devient $\sigma_\theta < 10.10^{-24}$ cm^2.

Bien entendu ce calcul suppose que la formule de Breit et Wigner à un seul niveau est valable. Si plusieurs niveaux sont responsables de la section efficace pour les neutrons thermiques, une fraction seulement est sous la dépendance de chacun d'eux, les variations relatives de σv seront encore plus faibles et les conclusions précédentes resteront valables. Par exemple, dans le cas du vanadium il est peu vraisemblable que la capture des neutrons thermiques soit due seulement au niveau lointain d'énergie positive que nous avons admis. En effet cela supposerait, d'après la relation (16), un ordre de grandeur anormalement élevé pour Γ. Il est probable qu'un niveau d'énergie négative joue le rôle le plus important, produisant une très faible décroissance de σv, compatible d'ailleurs avec nos expériences, comme nous l'avons dit.

2. Dysprosium. — Les résultats sont représentés graphiquement figure 33 suivant le même principe que pour le vanadium. Ceux de la 2e méthode (grande échelle des énergies) montrent que $p = \sigma v$ varie peu dans le domaine thermique (avec une pente $\left|\frac{dp}{p}\Big/ d\mathrm{E}\right| \lesssim 1$ ev^{-1}). Ce fait doit être concilié avec la décroissance très sensible de σv constatée au delà du groupe C. A première vue, il semble qu'on puisse y parvenir en attribuant au dysprosium soit un niveau de résonance d'énergie négative, suffisamment grande par rapport à sa largeur, pour que la pente $\frac{dp}{d\mathrm{E}}$ soit assez faible dans le domaine thermique, soit un niveau de résonance voisin de E_0, de telle sorte que p y ait une pente faible et décroisse fortement au delà. Nous avons éliminé la deuxième voie car la section efficace du dysprosium pour les neu-

trons thermiques, quoique élevée, est encore d'un ordre de grandeur trop faible pour que cette hypothèse se concilie avec la règle $\Gamma_N E_r^{-1/2} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ énoncée à propos du vanadium.

Nous allons le montrer en faisant la discussion complète du cas $E_r > 0$. Rappelons que les unités sont toujours l'électron-volt et le centimètre carré. Soit $\frac{E_\theta - E_r}{\Gamma} = -u$. La formule de Breit et Wigner donne :

$$\frac{p_\theta}{p_r} = \frac{1}{1 + 4u^2} . \tag{18}$$

Du résultat de la 3e méthode nous retenons simplement cette condition bien évidente : $E_r < E_l$ (énergie-limite du cadmium : environ 0,5 ev), ou encore $E_r - E_\theta < 0,5$. On en tire :

$$\Gamma = \frac{E_r - E_\theta}{u} < \frac{1}{2u} . \tag{19}$$

De la 2e méthode on conclut avec sécurité :

$$1 > \left(\frac{dp}{p} \Big/ dE\right)_\theta = \frac{1}{\Gamma} \frac{8u}{1 + 4u^2}$$

(Expression obtenue en dérivant (18)), d'où :

$$\Gamma > \frac{8u}{1 + 4u^2} = \frac{1}{2u} \frac{4}{1 + \frac{1}{4u^2}} . \tag{20}$$

Les inégalités (19) et (20) ne sont compatibles que pour les faibles valeurs de u ($< 0,3$). Ainsi se trouve précisée cette condition que nous avions trouvée intuitivement : que E_θ doit être près du maximum de la courbe de résonance. Mais cela impose que p_θ et p_r soient du même ordre de grandeur ($p_\theta / p_r > 3/4$). Nous avons vu (Ire partie, Chap. Ier) que la section efficace moyenne du mélange isotopique pour l'activité 2,3 heures est, dans le domaine thermique, de l'ordre de $250 \cdot 10^{-24}$ cm². Calculée pour le seul isotope ^{164}Dy, elle est $\frac{100}{28}$ fois plus élevée, soit $900 \cdot 10^{-24}$ cm², d'où :

$$p_\theta = \sigma_\theta E_\theta^{1/2} = \frac{0,9}{\sqrt{40}} 10^{-21} = \frac{10^{-21}}{7} .$$

Si l'on se reporte maintenant à la relation (12) déduite de la règle précitée on voit qu'elle impose à Γ un ordre de grandeur de 7 ev, si p_θ et p_r sont voisins ; cette conclusion est évidemment inadmissible, et elle est, en tous cas, incompatible avec la faible activité des neutrons résiduels.

Reste l'hypothèse $E_r < 0$.

E_r se calcule à partir des résultats de la 3e méthode à condition

d'admettre, bien entendu, que le niveau est unique : la capture des neutrons est régie seulement par la fin de la courbe de résonance, c'est pourquoi nous pouvons employer la formule de Breit et Wigner sous sa forme approchée : $\sigma v = \frac{P}{(E - E_r)^2}$. P étant une constante qui s'éliminera dans nos calculs. Soient $x^2 = E/E_l$, $\varepsilon^2 = - E_r/E$ (E_l énergie-limite du cadmium).

Au delà du groupe C on admet que la densité dans l'espace des neutrons varie comme $E^{-3/2}$ (Cf. Chap. II, 3e méthode. Interprétation des résultats sur le vanadium). L'activation du dysprosium $(Dy)_L$ ramenée à un atome s'exprime par une intégrale de la forme :

$$I = \int_{E_l}^{\infty} \sigma v E^{-3/2} dE = 2 \int_{1}^{\infty} \frac{P dx}{x^2(x^2 + \varepsilon^2)^2}$$

qui se calcule par les méthodes classiques :

$$\frac{\varepsilon^4}{2P} I = \int \frac{dx}{x^2} - \int \frac{dx}{x^2 + \varepsilon^2} - \int \frac{\varepsilon^2 dx}{(x^2 + \varepsilon^2)^2}$$

$$= -\frac{1}{x} - \frac{1}{\varepsilon} \operatorname{arc\,tg} \frac{x}{\varepsilon} - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon} \operatorname{arc\,tg} \frac{x}{\varepsilon} + \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2}\right)$$

$$I = \frac{P}{\varepsilon^4}\left(2 - \frac{3}{\varepsilon}\frac{\pi}{2} + \frac{3}{\varepsilon} \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{1 + \varepsilon^2}\right).$$

Le même calcul est valable pour l'activation du bore avec des paramètres ε' et P' extrêmement grands :

$$I' = 2 \frac{P'}{\varepsilon'^4}$$

$$(Dy)_L/(B)_L = I/I'.$$

Dans le groupe C, c'est-à-dire pratiquement pour $x = 0$, les valeurs de σv pour le dysprosium et le bore sont respectivement $\frac{P}{\varepsilon^4}$ et $\frac{P'}{\varepsilon'^4}$; les activations moyennes par atome sont dans le même rapport :

$$(Dy)_C/(B)_C = \frac{P}{\varepsilon^4} \Big/ \frac{P'}{\varepsilon'^4}.$$

Finalement :

$$0{,}35 = \frac{(Dy)_L/(B)_L}{(Dy)_C/(B)_C} = 1 + \frac{3}{2\varepsilon}\left(\operatorname{arc\,tg} \frac{1}{\varepsilon} - \frac{\pi}{2}\right) + \frac{1}{2(1 + \varepsilon^2)}.$$

Cette équation transcendante admet pour solution $\varepsilon = 2{,}48$ d'où :

$$\frac{-E_r}{E_l} = \varepsilon^2 = 6{,}15.$$

Dans la discussion de la 3e méthode (Chap. III) nous avons justifié le choix de la valeur $E = 0{,}65$ ev pour notre écran de cadmium de 1 mm. d'épaisseur. Il en résulte :

$$E_r = -4 \text{ ev.}$$

Sur la figure 33 est tracée la courbe de résonance qui représente (avec l'échelle réduite des énergies) la variation de $p = \sigma v$ d'après cette position du niveau. Le fragment qui intéresse le domaine thermique est représenté aussi avec l'échelle dilatée. On voit que la décroissance

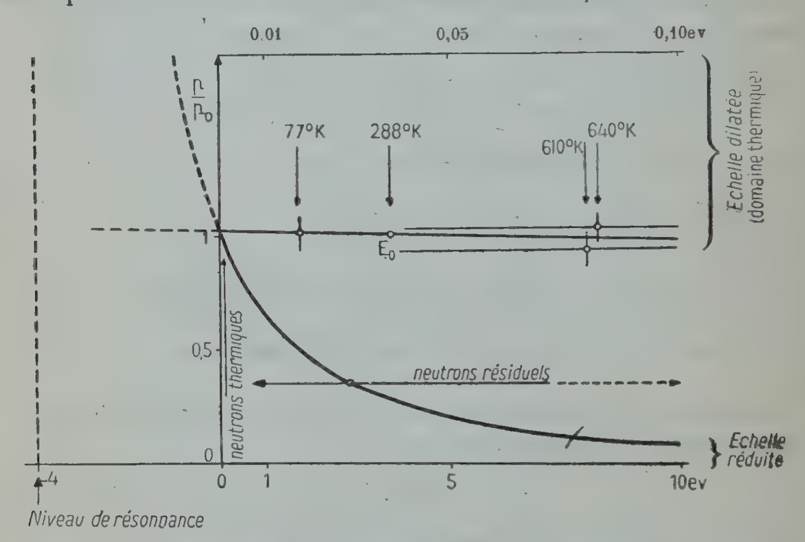


Fig. 33. — *Dysprosium*. Variation de $p = \sigma v$ en fonction de l'énergie des neutrons.

y est très faible, et parfaitement en accord avec les résultats de la 2e méthode. Le calcul donne $\frac{dp}{p} \Big/ dE = -\frac{1}{2}\,\text{ev}^{-1}$ (relation 15). Cela signifie que p décroît de 5 o/o dans un intervalle de 0,1 ev qui contient presque la totalité de la distribution maxwellienne à la température ordinaire ; l'écart atteint 10 o/o pour $E = 0{,}2$ ev, soit 8 fois l'énergie KT.

Ainsi les résultats de la 2e méthode confirmés par les conclusions de la 3e méthode, plus précises quoique présentant un caractère plus aléatoire dans l'interprétation de l'expérience, *autorisent à considérer le dysprosium comme un détecteur suivant la loi en 1/v dans la majorité de ses emplois.*

Il est intéressant de rapprocher cette étude de celle qu'a faite Rietzler (38) sur le même élément par des méthodes d'absorption.

Comme nous l'avons déjà dit, celles-ci fournissent des informations sur la capture des neutrons par l'ensemble du mélange isotopique, tandis que les méthodes d'activation que nous avons employées renseignent sur le seul isotope 164 qui n'y participe que pour 1/3 environ. Rietzler trouve aussi que la loi en $1/v$ s'applique dans le domaine thermique et, croyant que l'isotope 164 y fait exception d'une façon notable, il explique son résultat en admettant que cet écart est compensé par un écart en sens contraire pour un autre isotope. Nos expériences montrent que cette compensation n'est pas nécessaire et, au contraire, il faut conclure de ces deux études que l'autre isotope à forte section efficace, s'il est unique, satisfait lui aussi à la loi en $1/v$.

3. Or. — Les mesures ont été rendues pénibles, longues et pourtant imprécises par la valeur importante de la période et surtout par la petitesse de l'effet des neutrons thermiques relativement à celui des neutrons de résonance. C'est pourquoi nous nous sommes limités aux expériences entre la température ordinaire et celle de l'azote liquide. Elles ont montré une constance du produit σv dans la limite des erreurs à craindre, malheureusement élevées (11 o/o).

Ce résultat s'accorde avec les conclusions de Frisch (40) : d'après cet auteur la formule de Breit et Wigner à un seul niveau avec $E_r = 3{,}5$ ev ; $\mu_{\text{résonance}} = 80$ cm²/g. ; $\Gamma = 0{,}12$ ev rend compte à la fois des expériences faites dans le domaine des neutrons thermiques et dans celui des neutrons de résonance [1]. Cela entraînerait pour $p = \sigma v$ au voisinage de l'énergie zéro une dérivée logarithmique $\frac{dp}{p} \Big/ dE$; $= 0{,}6$ ev^{-1} et une variation inappréciable (1,5 o/o) dans un intervalle d'énergie égal à KT. L'or paraît donc bien satisfaire lui aussi à la loi en $1/v$.

CONCLUSIONS SUR LES MÉTHODES D'EXPÉRIMENTATION

Nous avons comparé les lois de variation de section efficace de capture de différents noyaux en fonction de l'énergie des neutrons en mettant en œuvre trois procédés qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été employés à cet objet. Tous trois sont fondés sur la radioactivité acquise tandis que d'autres auteurs (notamment 35, 36, 37, 38) avaient utilisé des procédés d'absorption qui, pour la plupart,

(1) Plus récemment Feeny, Lapointe et Rasetti (43) parviennent à la même conclusion et donnent les valeurs suivantes $E_r = 2{,}6$ ev, $\Gamma = 0{,}11$ ev.

ne sont applicables qu'aux éléments à forte section efficace. D'ailleurs ces deux catégories ne font pas double emploi dans le cas des éléments à plusieurs isotopes, puisque les procédés d'absorption renseignent sur l'effet global du mélange, tandis que les procédés d'activation permettent de distinguer chaque isotope responsable d'une réaction nucléaire décelable. Nous proposant d'étudier les détecteurs de neutrons, nous avons tout naturellement utilisé les procédés de la seconde catégorie.

La 1re méthode, consistant à comparer les absorptions produites par les écrans de bore, a l'avantage d'une grande simplicité. Nous avons vu que, moyennant une réduction de l'intensité à 17 o/o de sa valeur initiale, l'énergie moyenne des neutrons est presque doublée. L'efficacité de la méthode est donc très acceptable et elle paraît susceptible d'être exploitée plus complètement que nous ne l'avons fait.

L'effet thermique, utilisé dans la 2e méthode, est un moyen plus puissant, du moins s'il s'agit d'une élévation de température ; car il permet d'étendre le domaine d'énergie exploré qui est, à vrai dire, extrêmement étroit lorsqu'on s'en tient à la température ordinaire. Les auteurs que nous avons cités n'ont pas dépassé 230° C. Nous avons atteint avec la paraffine 370° C. moyennant quelques précautions. On pourrait sans doute faire des expériences à la température du rouge en utilisant des hydrocarbures très pauvres en hydrogène, autant dire de la houille. Les atomes de carbone en quantité suffisante pourraient d'ailleurs à eux seuls ralentir les neutrons jusqu'à l'état thermique. L'abaissement de température est beaucoup moins efficace sauf peut-être pour des cas exceptionnels ; c'est une méthode peu sensible pour déceler l'amorce d'une courbe de résonance en dépit de la variation très apparente de la section efficace. A ce sujet nous suggérons une voie qui permettrait sans doute d'améliorer l'accord entre les variations de σ calculées et observées : en bannissant l'hydrogène du milieu ralentisseur on supprimerait la principale cause limitant la vie des neutrons lents et il semble qu'on approcherait davantage de l'équilibre thermique aux basses températures. Le carbone et l'oxygène (O^2 liquide, CO^2 solide) pourraient constituer à eux seuls le milieu ralentisseur et on ne perdrait pas grand chose au change puisque l'hydrogène n'est pas libre aux basses températures.

Tandis que les deux premières méthodes fournissaient une indication sur la pente de la courbe de résonance au voisinage de l'énergie zéro, la troisième fournit une donnée permettant de calculer avec quelque précision la courbe elle-même lorsqu'elle est sous la dépendance d'un niveau négatif : elle est fonction de trois paramètres qui se réduisent à deux, si Γ est petit devant E_r. Une première relation entre eux est donnée par la connaissance de σ_θ (section efficace pour l'énergie thermique). La comparaison des activités acquises sous

l'influence des neutrons C et des neutrons résiduels en donne une seconde ; l'élément de référence (bore) sert à étalonner, en quelque sorte, les deux distributions de neutrons. Les deux premières méthodes fournissent des conditions supplémentaires permettant d'éliminer certaines solutions. Une pareille étude pourrait, semble-t-il, être appliquée avec profit à d'autres éléments ayant une énergie de résonance négative comme Gd, Eu, Hg.

Enfin nous proposons une généralisation de cette méthode utilisant deux filtres au lieu d'un. Schématiquement elle consiste en ceci : deux écrans faits des éléments A et B absorbent les neutrons d'énergie inférieure respectivement à E_A et E_B, $E_A < E_B$. Nous mesurons les activations acquises par différents détecteurs (1) sans filtre, (2) avec A, (3) avec A + B. (1)-(2) représente l'effet des neutrons d'énergie comprise entre 0 et E_A, (2)-(3) représente l'effet des neutrons d'énergie comprise entre E_A et E_B. On réalise donc une comparaison des probabilités de capture pour deux distributions différentes, de façon analogue à celle des deux premières méthodes, mais avec, sans doute, un avantage au point de vue simplicité et efficacité. Elle pourrait au même titre s'appliquer aux éléments à niveaux de résonance positif. Le gadolinium, pour lequel σv est fortement décroissant au voisinage de l'énergie zéro, paraît pouvoir, sous une épaisseur choisie, remplir très convenablement le rôle de filtre A associé au cadmium qui serait le filtre B. Il serait souhaitable à cet effet que la section efficace du gadolinium aux différentes énergies soit étudiée comme l'a été le cadmium par les mesures de Backer et Bacher (33) au cyclotron modulé. Cela permettrait une interprétation quantitative précise dans les cas où la loi en $1/v$ ne s'applique pas.

BIBLIOGRAPHIE

1. Seaborg. — *Rev. of Mod. Physics*, **16** (1944), 1-32.
2. Volz. — *Zeits. für Phys.*, **121** (1943), 201.
3. Duning, Pegram, Fink, Mitchell. — *Phys. Rev.*, **48** (1935), 265.
4. Goldhaber et Briggs. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **162** (1937), 127.
5. Sinma et Yamasaki. — *Phys. Rev.*, **59** (1941), 402.
6. Rasetti. — *Phys. Rev.*, **58** (1940), 869.
7. Lapointe et Rasetti. — *Phys. Rev.*, **58** (1940), 554.
8. Yuasa. — *C. R.*, **215** (1942), 414 et *Thèse Paris* (1943).
9. E. Almadi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti, E. Segré. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **149** (1935), 522.
10. Rietzler. — *Annalen der Physik*, **41** (1942), 476.
11. Lise Meitner. — *Arkiv för Mat. Astr. o Fysik*, **27** A, nº 17 (1940), 1.
12. Houtermans. — *Zeit. f. Phys.*, **118** (1941), 424.
13. J. Surugue. — *J. Phys. et Rad.*, **8** (1937), 343.

14. Hull et Seelig. — *Phys. Rev.*, **60** (1941), 553.
15. P. Süe et J. Beydon. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **10** (1944), 55.
16. H. Walke. — *Phys. Rev.*, **52** (1937), 777.
17. J. Martelly. — *C. R.*, **216** (juin 1943), 767.
18. A. Morette. — *Thèse Paris* (1937), 10.
19. M. Lachartre. — *Thèse Univ. Pharm. Paris* (1923) et *Bull. Soc. Chim.* [4], **35** (1924), 321.
20. J. Martelly. — *C. R.*, **216** (juin 1943), 838.
21. Hulme, McDougall, Buckingham, Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **149** (1935), 131.
22. Hall. — *Phys. Rev.*, **45** (1934), 620.
23. Jæger et Hulme. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **153** (1936), 443.
24. Bethe et Heitler. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **146** (1934), 83.
25. Savel. — *Cahier de Physique*, n° 19 (1944), 39.
26. Benoît. — Diplôme d'Etudes supérieures, Paris (1944).
27. Clavier. — Diplôme d'Etudes supérieures, Paris (1944).
28. Bethe. — *Rev. of Mod. Physics*, **9** (1937), 69.
29. Goldsmith et Rasetti. — *Phys. Rev.*, **50** (1936), 328.
30. Breit et Wigner. — *Phys. Rev.*, **49** (1936), 519-531.
31. Rasetti, Segré, Dunning, Fink, Pegram. — *Phys. Rev.*, **49** (1936), 104; Rasetti, Mitchell, Fink, Pegram. — *Phys. Rev.*, **49** (1936), 777.
32. Almadi et Fermi. — *Phys. Rev.*, **50** (1936), 899.
33. Baker et Bacher. — *Phys. Rev.*, **59** (1941), 332.
34. Fomin, Houtermans, Leipunsky, Rusinov, Schubnihov. — *Nature*, **138** (1936), 326 et 505.
35. Fink. — *Phys. Rev.*, **50** (1936), 738.
36. Frisch, Halban et Kock. — *Nature*, **139** (1937), 922 ; *Det Kgl. Danske Videnskab. Selskal.* Copenhague (1938).
37. Ramm. — *Natürwissenschaften*, **30** (1942), 755.
38. Rietzler. — *Annalen der Physik* [5], **42** (1942-1943), 468.
39. Goldhaber et Briggs. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **162** (1937), 127.
40. Frisch. — *Det Kgl. Danske Videnskab. Selskab.* [14], **12** (1937), 3.
41. Livingston et Hoffmann. — *Phys. Rev.*, **51** (1937), 1021.
42. Fermi. — *Ric. Scient.* [7], **2** (1936), 13.
43. Feeny, Lapointe et Rasetty. — *Phys. Rev.*, **61** (1942), 469-475.
44. R. F. Bacher, C. P. Baker and B. D. Mc Daniel. — *Phys. Rev.*, **69** (1946), 443-451.
45. James Rainwater and William W. Havens Jr. — *Phys. Rev.*, **70** (1946), 136-153.
William H., Havens Jr. and James Rainwater. — *Phys. Rev.*, **70** (1946), 154-173.

OUVRAGES REÇUS

Leçons de radio-électricité, par R. Fortrat. Deuxième édition, revue et mise à jour (1947), 436 pages, 309 figures, Masson et Cie (120, Bd Saint-Germain, Paris).

Dans la première édition de ce livre, en 1941, M. Fortrat, qui enseignait déjà depuis longtemps la radio-électricité à l'Institut électrotechnique de l'Université de Grenoble, indiquait qu'il espérait, en publiant son cours, rendre service aux ingénieurs ainsi qu'aux physiciens qui désireront apprendre la radiotechnique dans ses grandes lignes sans pouvoir y consacer le temps nécessaire à une étude approfondie. Il voulait garder une position moyenne entre les deux tendances que manifestent les livres de radiotechnique : les uns, très complets, se plaçant sur un plan élevé, contiennent souvent des calculs longs et difficiles; les autres s'attachent à rassembler surtout des indications pratiques fort utiles, mais ils ne peuvent suffire à des ingénieurs. Après avoir décrit les phénomènes en langage usuel il faut bien en effet un minimum de calculs si l'on veut relier ces phénomènes entre eux et justifier des relations quantitatives.

La deuxième édition de ce livre paraît à un moment où la radio a reçu de la guerre de 1939-1945 unè impulsion qui lui a donné un développement et une importance supérieurs à ce que l'on aurait pu prévoir en 1939. Tout le monde sait quels immenses services ont rendus aux alliés le radar ou le navigateur Decca, un des instruments qui ont le plus contribué au succès du débarquement de Normandie. M. Fortrat aurait été tenté de décrire ces applications mais il a estimé que cette tâche devait être réservée aux techniciens eux-mêmes, et il renvoie pour de telles descriptions à l'ouvrage de Terman, *Radio Engineer's Handbook*, à des livres ne traitant qu'un sujet plus restreint ou aux monographies paraissant dans les revues spécialisées. Le plan primitif a été conservé dans l'édition nouvelle, mais elle a été revue et mise à jour des progrès récents, particulièrement de ceux réalisés dans le domaine des hyperfréquences (ondes centimétriques). Des paragraphes nouveaux ont été introduits se rapportant par exemple à la modulation de fréquence, aux tubes à modulation de vitesse, aux guides d'ondes, qui mettent en jeu des principes nouveaux et reçoivent chaque jour de nouvelles applications.

TABLE DES MATIÈRES
DU TOME 2

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 540, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. No 779. — 12-1947.


3 8198 303 244 840
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO